Weitere Untersuchungen

über

gebromte Anetholderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Friedrich Breuninger

aus Glauchau.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Weitere Untersuchungen

über

gebromte Anetholderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Friedrich Breuninger

aus Glauchau.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Vorliegende Arbeit wurde in dem unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Hell stehenden Laboratorium für organische und synthetische Chemie an der Königl. Technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Hell für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Friedrich Breuninger.

Obgleich die schon von Cahours und Ladenburg ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung des Broms auf Anethol in der neueren Zeit durch die von Gärttner und Günthert gemachten Beobachtungen eine erhebliche Erweiterung gefunden hatten, so blieben dennoch manche Punkte unaufgeklärt, welche eine weitere Untersuchung dieser interessanten Verbindungen für wünschenswerth erscheinen liessen.

Durch die Untersuchungen von Gärttner und Hell wurde festgestellt, dass das von Cahours bei der Einwirkung von Brom auf Anethol entstehende Tribromanethol[1]) kein Substitutionsproduct des Anethols war, wie Cahours vermuthete, sondern, wie schon aus den Beobachtungen von Ladenburg[2]), welcher das Dibromadditionsproduct dargestellt hatte, angenommen werden konnte, als Monobromanetholdibromid aufgefasst werden musste.

Es gelang weiterhin Gärttner und Hell aus diesem Product durch Oxydation ein eigenthümliches, bromhaltiges Keton $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ zu gewinnen, das beim Behandeln mit Ammoniak zu einem isoindolartigen Körper und bei der Oxydation mit Chamäleonlösung zum Theil in Bromanissäure und Essigsäure, zum Theil aber auch in eine eigenthümliche Ketonsäure übergeführt werden konnte.

---

1) Annal. B. 41. 60.

2) Ladenburg, Annal. Suppl. B. 8. 87.

Günthert, welcher diese Untersuchungen weiter verfolgte, stellte fest, dass durch Behandlung des Monobromanetholdibromids mit siedendem Alkohol Bromwasserstoff abgespalten und ein bei 62° schmelzender, in langen Prismen krystallisirender Körper von der Formel $C_{10}H_{10}Br_2O$ erhalten wird; dass ferner auch Wasser beim Sieden zersetzend auf das Monobromanetholdibromid einwirkt unter Bildung eines bromwasserstoffärmeren Körpers, der jedoch nicht krystallisirte und daher auch nicht rein erhalten werden konnte. Die Analysen stellten fest, dass der Bromgehalt noch geringer ist, als bei dem mittels Alkohol erhaltenen Product, was entweder auf eine noch weiter gehende Abspaltung von Bromwasserstoff oder auf einen Austausch von Brom gegen Hydroxyl zurückgeführt werden konnte.

Durch Einwirkung von Anilin fand unter lebhafter Reaction eine reichliche Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin statt und nach dem Entfernen desselben durch Auswachsen mit salzsäurehaltigem Wasser hinterblieb ein gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 75° und der wahrscheinlichen Zusammensetzung

$$C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\C_3H_5\end{matrix} = NC_6H_5.$$

Dieser Körper löste sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Bessere Resultate erzielte Günthert bei der Einwirkung von Anilin auf das durch Oxydation mit Chromsäure aus dem Monobromanetholdibromid entstandene Keton. Beim Auflösen desselben in siedendem Anilin schied sich viel bromwasserstoffsaures Anilin ab, und nach Versetzen und Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser hinterblieb ein harziger Körper, der allmälig pulverig wurde und aus Alkohol zum Theil in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten wer-

den konnte. Nach Günthert kommt demselben die Formel

$$C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ Br \\ CH(NHC_6H_5)COCH_3 \end{matrix}$$ zu.

Weiterhin untersuchte Günthert noch das Verhalten des schon von Ladenburg dargestellten Anetholdibromids.

Schon Gärttner und Hell hatten bemerkt, dass in den Mutterlaugen des bei der Oxydation ihres unreinen Monobromanetholdibromids entstehenden Ketons grosse, stark lichtbrechende Krystalle auftraten, welche einen niedrigeren Bromgehalt zeigten und daher wahrscheinlich von dem beigemengten Anetholdibromid herrührten. Es gelang ihnen auch durch Oxydation des Anetholdibromids mit Chromsäure ein Keton zu erhalten, welches sich von dem durch Oxydation des Monobromanetholdibromids erhaltenen Keton durch einen Mindergehalt von einem Atom Brom unterschied.

Günthert untersuchte dieses Keton weiter und fand, dass alkoholisches Ammoniak auf dieses Keton ähnlich einwirkt, wie auf das Keton aus Monobromanetholdibromid, es bildet einen aus Alkohol krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 176°, dem die Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 \\ CH_2—C—CH_2 \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad N \end{matrix}$$ zukommt.

Durch Einwirkung von Anilin dagegen konnte nur eine harzige, nicht krystallisirende, braune Masse erhalten werden.

Ein besonders auffallendes Resultat lieferte die Oxydation dieses Ketons mit übermangansaurem Kali. Günthert erhielt hierbei keine Ketonsäure, wie es analog dem Keton aus Monobromanetholdibromid zu erwarten

gewesen wäre, sondern das Keton zerfällt durch die Oxydation in Anissäure und Essigsäure. Eine Erklärung für dieses Resultat findet Günthert in der verschiedenartigen Constitution des Anetholdibromids und des Monobromantholdibromids. Ersterem schreibt er die Formel

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 & 1 \\ CHBrCHBrCH_3 & 4 \end{matrix} \quad \text{zu;}$$

letzteres hat, in Folge der Bildung einer Ketonsäure

$$C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ Br \\ CH_2COCOOH \end{matrix}$$

aus dem aus Monobromanetholdibromid entstehendem Keton, nach Gärttner und Hell die Formel

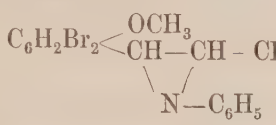
$$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \text{—}Br \\ \diagdown CH_2CHBrCH_2Br. \end{matrix}$$

Weiter versuchte Günthert durch Einführung eines vierten Bromatoms in das Monobromanetholdibromid zu einem Tetrabromid des Anethols zu gelangen und fand, dass es wirklich gelingt, durch Behandeln des Monobromanetholdibromids mit Brom in zugeschmolzenen Röhren und Erhitzen bis 100° ein Dibromanetholdibromid vom Schmelzpunkt 113° zu erhalten, neben einem isomeren Product vom Schmelzpunkt 89°. Letzteres krystallisirte nach langem Stehen aus dem zum Umkrystallisiren benutzten Petroläther aus und unterscheidet sich von Ersterem durch verschiedene Löslichkeit in Petroläther; bei der Oxydation dagegen liefert es dieselben Producte.

Durch Reduction dieses Dibromanetholdibromids mit Zinkstaub werden die beiden Bromatome der Seitenkette herausgenommen und es entsteht ein in Prismen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 76° und der Zusammensetzung $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CH = CHCH_3 \end{matrix}$. Beim Behandeln dieses Körpers mit Brom treten 2 Atome Brom unter Auf-

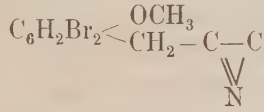
lösung der Doppelbindung in der Seitenkette und unter Rückbildung des ursprünglichen Dibromanetholdibromids wieder ein.

Ferner fand Günthert, dass Anilin auf das Dibromanetholdibromid ähnlich einwirkt, wie auf das Monobromanetholdibromid. Es bildet sich unter Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin und nach Entfernen desselben durch Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser ein gelbes, nicht krystallisirendes Pulver vom Schmelzpunkt 82° und der Formel



Besonders interessante Resultate erzielte Günthert durch die Oxydation dieses Körpers mit Chromsäure, durch welche das Dibromanetholdibromid in ein dreifach gebromtes Keton von der Formel

übergeführt wird, das jedoch im Gegensatz zu dem aus dem Monobromanetholdibromid durch Oxydation erhaltenen Keton nicht krystallinisch ist, sondern ein gelbes, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 135° darstellt. Doch zeigt es in seinem Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak Aehnlichkeit mit dem zweifach gebromten Keton, es bildet unter Abspaltung von Bromwasserstoff einen Körper von der Formel



Anders dagegen verhält es sich gegen Anilin, durch welches, nicht wie beim Keton aus dem Monobromanetholdibromid nur das Bromatom der Seitenkette, sondern alle Bromatome unter gleichzeitiger Bildung von bromwasserstoffsaurem Anilin und unter Bildung eines Productes ab-

geschieden werden, für welches nach den ausgeführten Analysen folgende Formeln möglich sind:

$$C_6H_2(NHC_6H_5)_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHCOCH_3 \\ > N{-}C_6H_5 \end{matrix}$$

$$C_6H_2(NHC_6H_5)_2 < \begin{matrix} CHCOCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$

oder $C_6H_2(NHC_6H_5)_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CH(NHC_6H_5)COCH_3 \end{matrix}$.

Durch übermangansaures Kali wird dieses Keton nur schwer oxydirt; nach tagelangem Kochen entsteht eine kleine Menge Dibromanissäure und eine zweifach gebromte Ketonsäure von der Zusammensetzung

$C_6H_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ Br_2 \\ CH_2COCOOH \end{matrix}$, während Essigsäure nicht nachgewiesen werden konnte.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Anethol.

Wie aus den früheren Untersuchungen von Ladenburg, sowie aus den oben angeführten von Gärttner und von Günthert hervorgeht, vereinigt sich das Anethol ausserordentlich leicht mit Brom, um zunächst durch Addition von 2 Bromatomen ein Anetholdibromid zu bilden. Versuche, durch Einwirkung von Bromwasserstoff ein Bromwasserstoffadditionsproduct des Anethols darzustellen, sind bis jetzt noch nicht angestellt worden.

Da erwartet werden konnte, dass die Anlagerung von Bromwasserstoff an das Anethol sich ebenso leicht vollziehen würde, als die Addition von Brom, so wurde von mir zunächst in dieser Richtung gearbeitet. Es ergaben jedoch die von mir angestellten Versuche ein ganz anderes Resultat.

Das Ausgangsmaterial zur vorliegenden Untersuchung bildet das Anethol, das sehr rein durch fractionirte Destil-

lation des käuflichen Sternanisöls erhalten wird; und zwar wurden zu diesen Versuchen die zwischen 227° und 235° übergehenden Antheile desselben benützt.

Es wurde zunächst eine kleine Probe des Anethols mit einer concentrirten Lösung von Bromwasserstoff geschüttelt. Hierbei wurde eine ziemliche Erwärmung bemerkt, während zugleich eine Verharzung des Anethols unter Schwarzfärbung eintrat. Nach längerem Stehen setzte sich dasselbe unter der klaren Bromwasserstofflösung ab, worauf letztere abgegossen wurde. Aus diesen harzigen Producten konnte auch bei bedeutender Abkühlung durch ein Kältegemisch kein fester Körper erhalten werden. Auch wenn man, um eine Verharzung möglichst zu vermeiden, das Anethol vorher in Aether löst, und dann mit einer concentrirten, wässerigen Bromwasserstofflösung schüttelt, erzielt man keine besseren Resultate.

Es wurde deshalb der Versuch gemacht, durch Einleiten trockenen Bromwasserstoffgases in eine ätherische Lösung zu besseren Erfolgen zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurden 15 gr Anethol in reinem absoluten Aether gelöst und in diese Lösung unter Abkühlung Bromwasserstoff eingeleitet und zwar so lange, bis die Lösung gesättigt war. Nachdem der Aether im Vacuum abgedunstet war, hinterblieb eine braune, zähe Masse, aus der auch bei bedeutender Abkühlung keine Krystallbildung erhalten werden konnte. Löst man die erhaltenen Harze in heissem Petroläther, so scheiden sich beim Erkalten dieselben wieder ab, und zwar sind die ersten Abscheidungen ganz dunkelbraun gefärbt, während die folgenden heller sind. Die helleren Producte wurden noch einige Male auf diese Weise gereinigt und dann in einer getrockneten Probe derselben eine Brombestimmung vorgenommen. Dieselbe ergab aus:

0,4850 gr Subst. 0,1495 gr AgBr = 13,10 % Br
0,2587 „ „ 0,0796 „ „ = 13,09 „ „.

Aus diesen Resultaten konnte kein Schluss auf die Zusammensetzung dieses Körpers gezogen werden. Ein Bromwasserstoffadditionsproduct von der Formel $C_6H_4<\overset{OCH_3}{CHH}-CHBrCH_3$, wie es zu erwarten gewesen wäre, würde 35,2 % Brom verlangen.

Wahrscheinlich ist, dass die Bromwasserstoffsäure hauptsächlich polymerisirend gewirkt hat, und dass ein Gemenge harziger, polymerer Producte entstanden ist, welches einer weiteren Trennung sich unzugänglich erwies.

Auch ein Versuch, durch Oxydation mit Chromsäure die erhaltenen harzigen Körper in fassbarere Körper überzuführen schlug fehl.

Die Harze wurden gesammelt, in Eisessig gelöst und mit der doppelten Menge Chromsäure oxydirt. Die Oxydation erfolgte leicht, ohne dass dabei, wie bei den höher gebromten Anetholen, Entwicklung von Bromdämpfen eintrat. Beim Verdünnen der dunkelgrün gefärbten Lösung mit Wasser schied sich eine zähe braune Masse ab, welche von der essigsauren Chromoxydlösung getrennt und mehrere Male mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgekocht wurde, wobei geringe Mengen unter Braunfärbung der Sodalösung sich auflösten.

Der grössere, ungelöst gebliebene Teil wurde zunächst getrocknet, wobei er eine feste Consistenz annahm. In Alkohol war dieses Product leicht löslich, unlöslich in Petroläther, theilweise löslich in Benzol und Aether.

Es wurde daher die ganze Masse mit Benzol ausgekocht, von ungelöst gebliebenem abfiltrirt und das Filtrat mit Petroläther versetzt, wodurch sich ein brauner, amorpher Körper abschied, der noch einmal durch Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt wurde.

Eine Brombestimmung in einer getrockneten Probe dieses Körpers ergab aus:

0,1726 gr Subst. 0,0334 gr AgBr = 8,23 % Br.

In dem in Benzol ungelöst gebliebenen Theil wurde gleichfalls eine Brombestimmung vorgenommen, welche aus

0,1747 gr Subst. 0,0404 gr AgBr = 9,84 % Br

ergab.

Aus diesen Resultaten einen Schluss auf die Zusammensetzung dieser Producte zu ziehen, wage ich nicht, und da auch eine weitere Untersuchung dieser Körper keine befriedigenden Erfolge versprach, wurde dieselbe aufgegeben.

Monobromanethol.

Da die Versuche, durch Addition von Bromwasserstoff an das Anethol zu einem niedrigeren Bromproduct desselben zu gelangen, keine befriedigenden Resultate ergeben hatten, wurde versucht, durch Reduction des Monobromanetholdibromids mit Zinkstaub ein Monobromanethol darzustellen.

Schon Gärttner hatte gefunden, dass beim Behandeln des Monobromanetholdibromids mit Zinkstaub in ätherischer Lösung die beiden Bromatome der Seitenkette herausgenommen werden und ein in kaltem Alkohol unlösliches Product entsteht, dem seinem Bromgehalt nach die Formel $C_6H_3Br<^{OCH_3}_{C_3H_5}$ zukommt, welches aber, da der Körper kein Brom mehr addirt, nicht als Monobromanethol angesehen werden darf, sondern als ein Polymerisationsproduct desselben.

Das Ausgangsproduct für diese und die folgenden Untersuchungen bildet das Monobromanetholdibromid, von welchem zunächst nach dem von Günthert angegebenen Verfahren eine grössere Menge dargestellt wurde.

Darstellung des Monobromanetholdibromids.

$$\left(C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ Br \\ CHBrCHBrCH_3 \end{matrix}\right)$$

Von den bei der fractionirten Destillation des Sternanisöls zwischen 227 und 235° übergehenden Antheilen werden je 20 gr in der 2fachen Menge reinen, alkohol- und wasserfreien Aethers gelöst und in diese Lösung unter beständigem Abkühlen die berechnete Menge gut getrockneten Broms (auf 20 gr Anethol 13 ccm Brom) langsam eintropfen gelassen. Nach beendigter Reaction, die am Anfang sehr lebhaft, später langsamer und unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff vor sich geht, lässt man den Aether an der Luft verdunsten, wobei ein rothbrauner Krystallbrei hinterbleibt, der auf dem Saugfilter abgesaugt und durch Anreiben mit kaltem absolutem Alkohol und nochmaligem Absaugen gereinigt wird. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man ein vollständig weisses Product von genügender Reinheit.

Dasselbe kann zur weiteren Reinigung noch aus leichtflüchtigem Petroläther umkrystallisirt werden, aus welchem es in derben, stark lichtbrechenden Nadeln krystallisirt.

Ich habe bei dieser Darstellungsweise gefunden, dass man anstatt der von Günthert vorgeschlagenen kleinen Portionen von 20 gr auch grössere Quantitäten (bis zu 100 und mehr Gramm) auf einmal zur Bromirung verwenden kann, wenn nur für gute Abkühlung und anfänglich möglichst langsames Zutropfen des Broms Sorge getragen wird.

Der Verlauf der Reaction ist hierbei folgender: Zuerst werden 2 Atome Brom unter Auflösung der doppelten Bindung der Seitenkette addirt, sodann tritt ein zweites Bromatom substituirend in den Kern ein unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff.

Bezüglich der Eigenschaften des Monobromanetholdibromids kann ich die früher von Gärttner und Günthert gemachten Angaben in jeder Hinsicht bestätigen. Der Schmelzpunct des Monobromanetholdibromids liegt bei 108°; seine Formel ist:

$$C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ Br \\ CHBrCHBrCH_3 \end{matrix}.$$

Reduktion des Monobromanetholdibromids mit Zinkstaub.

Zu diesem Versuche wurden 15 gr gut getrocknetes Monobromanetholdibromid in reinem absolutem Aether gelöst und längere Zeit mit einem Ueberschuss von Zinkstaub am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde vom Zinkstaub abfiltrirt und das Filtrat durch Destillation vom Aether befreit. Der Rückstand, welcher eine dicke, braune, allmälig erstarrende Masse bildete, war leicht löslich in Aether und Benzol. Beim Anreiben mit kaltem absolutem Alkohol ging ein braunes Harz in Lösung, während ein weisser, amorpher Körper ungelöst zurückblieb. Derselbe konnte durch Kochen mit viel Petroläther in Lösung gebracht werden; beim Erkalten schied er sich als weisser, amorpher, flockiger Niederschlag wieder ab, der nach nochmaliger Reinigung den Schmelzpunkt 140° zeigte. Eine Brombestimmung ergab aus:

0,1645 gr Subst. 0,1351 gr AgBr = 34,95% Br.

Nimmt man an, dass durch die Einwirkung des Zinkstaubes die beiden Bromatome der Seitenkette herausgenommen werden, so entsteht eine Verbindung von der Formel $C_6H_3Br \begin{matrix} OCH_3 \\ CH = CHCH_3 \end{matrix}$, für welche sich 35,20% Brom berechnen. Der gefundene Bromgehalt entspricht dieser Formel.

Um zu sehen, ob diesem Producte wirklich diese Formel zukomme und ob in demselben eine doppelte Bindung vorhanden sei, wurde ein Theil des Productes in Aether gelöst und einige Tropfen Brom zugegeben. Es deutete jedoch Nichts darauf hin, dass das Brom aufgenommen würde; weder trat eine Entfärbung ein, noch wurde eine Erwärmung bemerkbar. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine feste, durch freies Brom noch etwas braun gefärbte Masse, die in viel heissem Petroläther löslich war und sich beim Erkalten desselben in weissen, amorphen Flocken wieder abschied. Auch der Schmelzpunkt, 140°, deutete darauf hin, dass das Product unverändert geblieben sei. Eine Brombestimmung lieferte aus: 0,1000 gr Subst. 0,0839 gr AgBr = 35,70% Brom statt 35,20%.

Auch die Brombestimmung bestätigte die Annahme, dass das Brom ohne Einwirkung auf das Reductionsproduct geblieben ist, und es dürfte demnach dasselbe keine doppelte Bindung mehr enthalten. Dies erklärt sich dadurch, dass bei der Reduction wahrscheinlich polymere Producte sich bilden, die dann nicht mehr als ungesättigte Verbindungen anzusehen sind.

Höhere Bromirung des Anethols.

Da die Versuche zu niedrigeren Bromproducten des Anethols zu gelangen nur theilweisen Erfolg hatten, so wendete ich mich zu Versuchen nach der entgegengesetzten Richtung und suchte eine möglichst vollständige Bromirung des Anethols herbeizuführen.

Schon von Günthert ist gezeigt worden, dass in dem Monobromanetholdibromid leicht noch ein weiteres Atom Wasserstoff gegen Brom ausgetauscht werden kann, um ein Dibromanetholdibromid von der Formel

$C_6H_2Br_2 < {}^{OCH_3}_{CHBrCHBrCH_3}$ zu bilden, dass sich gegenüber der Einwirkung von Wasser, Alkohol, Anilin und Ammoniak im Allgemeinen dem Monobromanetholdibromid analog verhält; ebenso liefert es durch Oxydation mit Chromsäure ein Keton, wie ich schon in der Einleitung hervorgehoben habe.

Ich habe dieses Dibromanetholdibromid gleichfalls dargestellt und kann bezüglich seiner Eigenschaften die Angaben von Günthert durchaus bestätigen. Nur in Bezug auf die Darstellung dieses Körpers fand ich, dass es nicht nothwendig ist, die Bromirung in zugeschmolzenen Röhren vorzunehmen, sondern dass am Rückflusskühler schon eine vollständige Umwandlung in das Dibromanetholdibromid herbeigeführt werden kann, wie im Folgenden näher ausgeführt wird.

Darstellung des Dibromanetholdibromids.

$C_6H_2Br_2 {}^{OCH_3}_{CHBrCHBrCH_3}$.

Günthert stellt das Dibromanetholdibromid dar durch Behandeln des Monobromanetholdibromids mit der berechneten Menge Brom in zugeschmolzenen Röhren und Erhitzen bis 100°.

Ich verfuhr hierbei folgendermassen:

Je 10 gr Monobromanetholdibromid wurden in Röhren gebracht und 1,5 ccm getrocknetes Brom zugegeben. Schon in der Kälte fand hierbei eine Einwirkung statt, welche sich durch Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar machte.

Nach Beendigung der Reaction wurden die Röhren zugeschmolzen und ungefähr 4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren fand eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung statt. Der Röhreninhalt stellte eine durch überschüssiges Brom rothbraun gefärbte, zähe,

dickflüssige Masse dar, die in eine Schale gebracht und etwas erwärmt wurde, um den Bromwasserstoff und das noch vorhandene freie Brom vollständig zu entfernen. Beim Erkalten und längeren Stehen setzten sich in der Masse Krystalle ab, die von den noch anhängenden Schmieren abgepresst und mehrmals aus Petroläther umkrystallisirt wurden, bis sie den constanten Schmelzpunkt 113° zeigten. Die Ausbeute an auf diesem Wege dargestellten Dibromanetholdibromid ist sehr gering, da der grösste Teil der Masse dickflüssig bleibt und auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

Da es bei dieser Darstellungsmethode sich gezeigt hatte, dass das Brom schon in der Kälte einwirkt, wurde versucht, ob es nicht gelänge, das Dibromanetholdibromid in offenen Gefässen darzustellen.

10 gr des Monobromanetholdibromids wurden in einem Kolben am Rückflusskühler mit 1,7 ccm Brom zusammengebracht. Nachdem die Bromwasserstoffentwicklung, die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, vorüber war, wurde im Wasserbad langsam erwärmt und die Temperatur nach und nach bis auf 100° getrieben und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis keine Bromwasserstoffentwicklung mehr bemerkt werden konnte.

Beim Erkalten des Kolbeninhalts, welcher eine dickflüssige, durch Spuren freien Broms noch etwas rothbraun gefärbte Masse darstellte, schieden sich Krystalle ab, welche von den noch anhängenden harzigen Producten abgesaugt und mehrfach aus Petroläther umkrystallisirt wurden, bis sie den constanten Schmelzpunkt 113° zeigten. Eine Brombestimmung ergab aus:

0,1067 gr Subst. 0,1717 gr AgBr = 68,48% Brom
statt 68,66% Brom,

berechnet auf $C_6H_2Br_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBrCHBrCH_3 \end{matrix}$.

Man erhält auf diesem Wege der Darstellung eine viel bessere Ausbeute, als bei der Darstellung in zugeschmolzenen Röhren, bei welcher der grösste Theil des Dibromanetholdibromids harzig bleibt und auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

Darstellung des Tribromanetholdibromids.

$$C_6HBr_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBrCHBrCH_3 \end{matrix}.$$

Ich versuchte nun, ob es nicht möglich sei, die Bromirung des Anethols noch weiter zu treiben und durch weitere Einwirkung von Brom zu einem Tribromanetholdibromid zu gelangen.

Es wurde bei diesem Versuch nicht vom Dibromanetholdibromid ausgegangen, sondern durch Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf das Monobromanetholdibromid eine Darstellung des Tribromanetholdibromids angestrebt.

Als Vorversuch wurde zunächst eine Probe von 10 gr Monobromanetholdibromid mit 3 ccm Brom (entsprechend 2 Molekülen) in eine Röhre gebracht und, nachdem die Entwicklung von Bromwasserstoff in der Kälte vorüber war, die Röhre zugeschmolzen und im Wasserbad 4 Stunden lang bis 100° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhre fand eine lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Der Röhreninhalt, welcher dickflüssig war und noch viel freies Brom enthielt, wurde in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Brom zu verjagen. Beim Erkalten und längerem Stehen setzten sich Krystalle ab, die zunächst abgepresst und dann mehrere Male aus Petroläther umkrystallisirt wurden, bis sie den constanten Schmelzpunkt 113° zeigten. Eine hierin vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

0,1320 gr Subst. 0,2125 gr AgBr = 68,51% Br.

Hieraus ist ersichtlich, dass sich bei dieser Reaction nur das Dibromanetholdibromid gebildet hat, welches 68,66% Brom erfordert, während ein Tribromanetholdibromid 73,40% Brom verlangen würde.

Um nun zu letzterem zu gelangen, wurde ein zweiter Versuch gemacht, bei welchem durch höheres Erhitzen der Eintritt des fünften Bromatoms in das Anethol bewirkt werden sollte.

Es wurden nochmals 10 gr Monobromanetholdibromid mit der berechneten Menge Brom (3 ccm) in eine Röhre eingeschmolzen und diese zunächst 4 Stunden bis 100° erhitzt. Hierauf wurde die Röhre geöffnet, um den bis dahin gebildeten Bromwasserstoff herauszulassen, wieder zugeschmolzen und nun 4 Stunden bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre, wobei eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung stattfand, stellte der Röhreninhalt eine zähe, hellbraune Masse dar, die nur noch geringe Mengen freies Brom enthielt. Nachdem vorher auf dem Wasserbad der Bromwasserstoff und das freie Brom entfernt war, wurde die ganze Masse in heissem, schwerflüchtigen Petroläther gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich zunächst ein harziger Körper ab, welcher, nachdem der darüberstehende Petroläther abgegossen war, beim Stehen nach und nach erstarrte. Der entstandene Krystallbrei wurde von den noch anhaftenden harzigen Producten abgepresst und mehrfach aus Petroläther umkrystallisirt, bis die Krystalle den constanten Schmelzpunkt 102,5° zeigten. Aus den Mutterlaugen schieden sich bei langsamem Verdunsten des Petroläthers kleine, farblose, glänzende Krystalle ab, die denselben Schmelzpunkt besassen.

Eine Brombestimmung ergab aus:

1) 0,1665 gr Subst. 0,2896 gr AgBr = 73,93% Brom,
2) 0,2467 „ „ 0,4311 „ „ = 74,38 „ „

statt 73,40 % Brom berechnet auf Tribromanetholdibromid $C_{10}H_9Br_5O$.

Eine Elementaranalyse, welche wegen des hohen Bromgehaltes des Körpers mit chromsaurem Bleioxyd und reinem Bleioxyd ausgeführt wurde, ergab aus

0,4400 gr Subst. 0,3536 gr CO_2
= 0,09644 gr C
= 21,96 % C
und 0,0710 gr H_2O
= 0,00789 gr H
= 1,79 % H

statt 22,02 % C und 1,65 % H,
wie die Formel $C_{10}H_9Br_5O$ erfordert.

Die Analyse hat somit die Bildung eines Tribromanetholdibromids erwiesen.

Das neue Bromid des Anethols stellt, wie schon oben gesagt, zunächst eine harzige Masse dar, welche erst nach und nach erstarrt. Die durch Umkrystallisiren aus Petroläther gereinigten Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 102,5° und stellen kleine, farblose, glänzende Nadeln dar.

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren. Mit Alkohol gibt es schon beim Zugiessen von wenig Tropfen eine schmierige Masse, die nicht mehr erstarrt. Das geeignetste Mittel zum Umkrystallisiren ist Petroläther. Die Ausbeute an Tribromanetholdibromid ist eine ziemlich geringe, da auch bei Anwendung von Kältemischungen doch ein grosser Theil harzig bleibt.

Es wurde nun zur weiteren Untersuchung zunächst eine grössere Menge des Tribromanetholdibromids dargestellt und zwar wurden zur Bromirung 50 gr Monobromanetholdibromid verwendet, welche ungefähr nur 20 gr an krystallisirtem Product lieferten; die hierbei erhaltenen

harzigen Producte wurden aufbewahrt und später mit zur Oxydation verwendet.

Reduction des Tribromanetholdibromids mit Zinkstaub.

Wie ich schon in der Einleitung erwähnt habe, lassen sich durch Zinkstaub aus den verschiedenen Bromproducten des Anethols die Bromatome der Seitenkette herausnehmen unter Bildung von niedrigeren Bromderivaten. So erhielten Gärttner und Hell durch Reduction des Anetholdibromids reines Anethol wieder, während aus dem Monobromanetholdibromid ein Monobromanethol gebildet wird, das keine doppelten Bindungen in der Seitenkette mehr enthält, sondern als Polymerisationsproduct aufgefasst werden muss.

Das Dibromanetholdibromid dagegen bildet ein Dibromanethol von der Formel $C_6H_2Br_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ CH{=}CHCH_3 \end{matrix}$, welches schon in der Kälte Brom wieder addirt und demnach als ungesättigte Verbindung aufgefasst werden muss.

Eine ähnliche Reaction war demnach auch beim Tribromanetholdibromid zu erwarten.

5 gr desselben wurden in reinem Aether gelöst und längere Zeit mit Zinkstaub am Rückflusskühler gekocht.

Die ätherische Lösung wurde sodann abfiltrirt und der Aether abdestillirt.

Es blieb ein brauner harziger Rückstand, der bei längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Derselbe war leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus einer Lösung in schwerflüchtigem Petroläther schieden sich beim langsamen Verdunsten sternförmig gruppirte Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 65° zeigten. Schon der bedeutende Rückgang des Schmelzpunktes zeigte an, dass die Bildung eines Reductionsproductes stattgefunden haben musste.

Eine Brombestimmung ergab aus

0,2450 gr Subst. 0,3600 gr AgBr = 62,53% Brom.

Dieses Resultat bestätigt die Bildung eines Reductionsproductes von der Formel

$C_6HBr_3<^{OCH_3}_{CH} = CHCH_3$, welches 62,34% Brom verlangt.

Es musste nun noch der Nachweis geführt werden, dass wirklich eine ungesättigte Verbindung entstanden war. Hatte sich eine solche gebildet, so muss bei der Behandlung derselben mit Brom durch Addition von 2 Bromatomen das ursprüngliche Tribromanetholdibromid wieder sich bilden.

Ein Theil des Reductionsproductes wurde daher in Aether gelöst und dieser Lösung einige Tropfen Brom zugegeben, die unter Erwärmung der Lösung absorbirt wurden, ohne dass eine Färbung eintrat. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein weisses krystallinisches Product, welches noch aus Petroläther umkrystallisirt wurde, wonach dasselbe den Schmelzpunkt des Tribromanetholdibromids, 102,5°, zeigte.

Eine Brombestimmung ergab aus

0,3828 gr Subst. 0,6694 gr AgBr = 74,22% Br

statt 73,40%

berechnet auf Tribromanetholdibromid.

Es war somit die Bildung eines ungesättigten Reductionsproductes von der Formel $C_6HBr_3<^{OCH_3}_{CH} = CHCH_3$ erwiesen.

Wie ich schon in der Einleitung erwähnt habe, erhielten Gärttner und Hell durch Oxydation des Monobromanetholdibromids mit Chromsäure ein eigenthümliches Keton, welchem nach Gärttner die Formel

$C_6H_3Br<^{OCH_3}_{CH_2COCH_2Br}$ zukommt.

Auf ähnliche Weise erhielt Günthert durch Oxydation des Dibromanetholdibromids ein Keton, das sich vom vorigen durch einen höheren Bromgehalt unterschied und amorph war.

Von beiden Ketonen waren die Einwirkungsproducte von Ammoniak und Anilin dargestellt worden, von welchen besonders das Anilinproduct des Ketons aus Dibromanetholdibromid dadurch interessant war, dass es kein Brom mehr enthielt, während bei der Einwirkung von Anilin auf das Keton aus dem Monobromanetholdibromid nur das Bromatom der Seitenkette eliminirt wird.

Es versprach daher eine Untersuchung der Einwirkung von Phenylhydrazin auf beide Ketone ebenfalls zu interessanten Resultaten zu führen.

Bevor beide Reactionen ausgeführt wurden, wurde von jedem Keton eine grössere Menge nach den von Gärttner und Günthert gegebenen Vorschriften dargestellt.

Darstellung des Ketons aus Monobromanetholdibromid.

Nach Gärttner bildet sich dieses Keton durch Oxydation des Monobromanetholdibromids mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung.

100 gr Monobromanetholdibromid wurden in eine ziemlich grosse Schale gebracht. Ferner wurden 54 gr reine Chromsäure (auf 1 Mol. Monobromanetholdibromid 3 Atome Sauerstoff) in reinem Eisessig gelöst und diese Lösung nach und nach zu dem Monobromanetholdibromid gegeben. Sofort trat eine heftige Reaction unter Entwicklung von Bromdämpfen ein. Nach beendigter Reaction wurde die dunkelgrün gefärbte Lösung erwärmt, um das freigewordene Brom vollständig zu entfernen und hierauf die Lösung mit ungefähr der 4fachen Menge Wasser versetzt.

Hierdurch bildete sich ein weisser Niederschlag, der von der grün gefärbten Mutterlauge abgesaugt und mit Wasser so lange ausgewaschen wurde, bis die Chromlösung vollständig entfernt war. Derselbe wurde hierauf in heissem Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten das Keton in schönen, weissen Nadeln abschied, welche, nachdem sie nochmals aus Alkohol umkrystallisirt waren, den Schmelzpunkt 99° zeigten. Aus den alkoholischen Mutterlaugen schied sich beim Verdunsten noch mehr von dem Keton ab, welches nach nochmaligem Umkrystallisiren denselben Schmelzpunkt zeigte. Die Ausbeute an diesem Keton ist eine sehr gute. Als Formel für dieses Keton gibt Gärttner

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CH_2COCH_2Br\end{matrix}$$ an.

Darstellung des Ketons aus dem Dibromanetholdibromid.

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}.$$

Die Darstellung dieses Ketons geschieht auf ganz analoge Weise, wie die des Ketons aus Monobromanetholdibromid.

20 gr Dibromanetholdibromid wurden in 60 gr Eisessig gelöst und in diese Lösung die berechnete Menge Chromsäure (10 gr) nach und nach eingetragen.

Nach beendigter Reaction, bei welcher starke Entwicklung von Bromdämpfen zu bemerken war, wurde erwärmt, um die Oxydation vollständig zu beenden und das freigewordene Brom zu verjagen.

Hierauf wurde die dunkelgrün gefärbte Lösung mit Wasser verdünnt, wodurch sich das Oxydationsproduct als braune, sich zusammenballende, zähe Masse abschied, die zunächst mit verdünnter Sodalösung ausgewaschen und dann getrocknet wurde, wodurch sie eine feste

Consistenz annahm, so dass sie leicht zu einem gelbbraunen Pulver zerrieben werden konnte. Dieses Pulver wurde in Aether, in welchem es sehr leicht löslich ist, gelöst und diese Lösung mit Alkohol versetzt, wodurch sich das Keton als gelber, amorpher Niederschlag abschied, der abgesaugt und nochmals auf dieselbe Weise gereinigt wurde. Nach dem Trocknen stellte er ein gelbbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 135° dar, das auch in seinen übrigen Eigenschaften mit dem von Günthert erhaltenen Keton vollständig übereinstimmt. Seine Formel ist nach Günthert:

$$C_{10}H_9Br_3O_2 = C_6H_2Br_2{<}\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}.$$

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Ketone aus Monobrom- und Dibromanetholdibromid.

Bekanntlich bildet das Phenylhydrazin ein gutes Reagens auf Ketone, mit welchen es sehr leicht in Verbindung tritt und zwar in der Art, dass das Stickstoffatom der Amidgruppe mit dem Kohlenstoffatom der CO-Gruppe des Ketons unter Abspaltung von Wasser zusammentritt.

Es war nun zu erwarten, dass das Phenylhydrazin in ähnlicher Weise auf die beiden vorher beschriebenen Ketone einwirken würde.

1. **Einwirkung auf das Keton aus Monobromanetholdibromid.**

Es wurde als Vorversuch eine kleine Menge des Ketons mit ungefähr der gleichen Menge Phenylhydrazin in einem Probirröhrchen zusammengebracht und gelinde erwärmt. Das Keton löste sich zunächst vollständig in dem geschmolzenen Phenylhydrazin auf. Bei weiterem Erwärmen bis ungefähr 70° trat eine lebhafte Reaction ein; die Masse begann zu schäumen und sich durch Ausscheidung von Krystallen zu trüben. Beim Erkalten bildete die Masse

einen dicken zähen Brei, in welchem ganz deutlich Krystalle zu bemerken waren. Die Masse löste sich vollständig in Alkohol; versuchte man in Aether oder Benzol zu lösen, so ging ein Theil unter Gelbfärbung in Lösung, während eine weisse, in glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz ungelöst blieb. Dieselbe wurde zunächst abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, ferner der Umstand, dass auf Zusatz von Natronlauge zur wässerigen Lösung sich ein Oel abschied, das am Geruch leicht als Phenylhydrazin erkannt wurde, bewiesen deutlich, dass diese Krystalle aus bromwasserstoffsaurem Phenylhydrazin bestanden und dass das Reactionsproduct demnach in der ätherischen Lösung zu suchen sei. Auch konnte man hieraus ersehen, dass das Phenylhydrazin nicht nur in oben beschriebener Weise auf das Keton einwirkt, sondern gleichzeitig auch bromabspaltend unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Phenylhydrazin.

Es wurde nun zunächst eine grössere Menge dieses Productes dargestellt, indem 10 gr Keton mit 10 gr Phenylhydrazin in einem Kolben im Wasserbade erwärmt wurden. Nach beendigter Reaction wurde die ganze Masse mit Aether behandelt, vom ungelöst gebliebenen bromwasserstoffsauren Phenylhydrazin abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb hierbei eine zähe, dickflüssige, gelbgefärbte Masse, die noch viel freies Phenylhydrazin enthielt, das durch mehrfaches Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser entfernt wurde. Das auf diese Weise gereinigte Product stellte einen harzigen, gelben Körper dar, der nach und nach erstarrte. Er war leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, Petroläther und Eisessig, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Aus einer heissen Lösung in Alkohol schied er sich beim Erkalten als zähe, harzige, jedoch bald erstarrende Masse wieder ab, die leicht zu einem gelben Pulver zerrieben werden konnte.

Das Product wurde auf diese Weise mehrmals gereinigt und in diesem Product, dessen Schmelzpunkt bei 85° liegt, eine Bestimmung des Broms vorgenommen.

Dieselbe ergab aus:

0,3150 gr Subst. 0,1329 gr AgBr = 17,96% Br
0,3040 gr „ 0,1250 gr „ = 17,50% „
0,1518 gr „ 0,0629 gr „ = 17,63% „.

Die letzte Brombestimmung wurde in einem nochmals aus Alkohol umkrystallisirten Producte vorgenommen.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte aus:

1. 0,7118 gr Subst. 72,76 ccm N (bei 0° und 760 mm)
= 0,0914 gr N = 12,84% N
2. 0,4282 gr Subst. 44,86 ccm = 0,0563 gr N
= 13,13% N.

Eine Elementaranalyse gab aus:

1. 0,2809 gr Subst. 0,1372 gr H_2O = 0,01524 gr H
= 5,43% H
und 0,5545 gr CO_2 = 54,13% C
2. 0,1725 gr Subst. 0,0840 gr H_2O = 0,00933 gr H
= 5,41% H
und 0,3670 gr CO_2 = 58,03% C.

Die Differenz im Kohlenstoff ist wohl der sehr schweren Verbrennbarkeit dieses Productes zuzuschreiben. Selbst wenn man die Substanz mit feingepulvertem chromsauren Blei mengte, war eine vollständige Verbrennung nicht zu erzielen, da geringe Mengen des Körpers sich an der Wand des Rohres festsetzten und auch bei langem Durchleiten eines Sauerstoffstromes nicht verbrannt werden konnten.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmen am besten zu der Annahme, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin derartig auf das Keton einwirken, dass zunächst 1 Molekül Phenylhydrazin sich mit der CO-Gruppe verbindet unter Wasserabspaltung und dass gleichzeitig ein

zweites Molekül Phenylhydrazin derartig auf das Bromatom der Seitenkette einwirkt, dass dieses abgespalten und durch den einwerthigen Phenylhydrazinrest — NH — NHC_6H_5 ersetzt wird. Die Reaction geht demnach nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_3Br{<}^{OCH_3}_{CHBrCOCH_3} + 3\ NH_2 - NHC_6H_5 =$$

$$C_6H_3Br{<}^{OCH_3}_{CH - NH - NHC_6H_5} + H_2N - NHC_6H_5 \, . \, HBr + H_2O$$
$$\qquad | $$
$$\qquad C = N - NHC_6H_5$$
$$\qquad | $$
$$\qquad CH_3.$$

Dieses Einwirkungsproduct $C_{22}H_{23}OBrN_4$ verlangt folgende Zahlen:

C =	60,14 %	statt	gefunden	58,03 %
H =	5,24 „	„	„	5,41 „
Br =	18,22 „	„	„	17,96 „
N =	12,75 „	„	„	12,84 „ .

Es dürfte demzufolge die oben für das Phenylhydrazinproduct aufgestellte Formel die richtige sein.

2. Einwirkung auf das Keton aus Dibromanetholdibromid.

Bei der Darstellung dieses Productes wurde genau so verfahren, wie bei dem vorigen. 5 gr des Ketons wurden mit Phenylhydrazin im Wasserbad erwärmt. Anfangs löste sich das Keton auf, später trat Trübung der Lösung durch ausgeschiedene Krystalle von bromwasserstoffsaurem Phenylhydrazin ein. Nach beendigter Reaction wurde die ganze Masse mit Aether behandelt, wobei das Einwirkungsproduct in Lösung ging, während bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin ungelöst blieb. Nach dem Abfiltriren und Abdestilliren des Aethers blieb eine braune, zähe Masse zurück, die durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure

vom Phenylhydrazin befreit wurde, worauf dieselbe einen gelbbraunen, leicht zerreiblichen Körper darstellte. Derselbe war, im Gegensatz zu dem vorigen Phenylhydrazinproduct unlöslich in Alkohol, löslich in Aether und Benzol. Zur weiteren Reinigung wurde er daher nur mehrere Male mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Trocknen stellte er ein gelbbraunes, amorphes Pulver dar, das sehr beständig zu sein scheint. Bei 250° war er noch vollständig unverändert, bei weiterem Erhitzen trat Zersetzung ohne vorheriges Schmelzen ein.

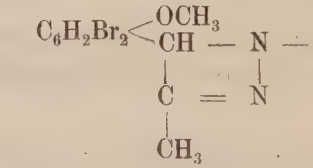
Eine Brombestimmung lieferte aus:

0,1765 gr Subst. 0,1621 gr AgBr
= 39,08 % Brom.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus:

0,3000 gr Subst. 16,58 ccm N (bei 0° und 760 mm B)
= 0,02083 gr N = 6,93 % N.

Hiernach ist die Formel für diesen Körper:



welche 39,02 % Br statt gefunden 39,08 %
und 6,83 % N „ „ 6,93 %
erfordert.

Hieraus ist ersichtlich, dass das Phenylhydrazin auf dieses Keton ganz anders eingewirkt hat, als auf das Keton aus Monobromanetholdibromid. Es treten hier nicht 2 Moleküle Phenylhydrazin in Reaction, sondern nur eins, welches gleichzeitig Wasser und Brom abspaltet. Auch unterscheiden sich beide Producte schon äusserlich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol; das Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf das Keton aus dem Monobromanetholdibromid ist leicht löslich in Alkohol, während das andere unlöslich darin ist.

Oxydation des Tribromanetholdibromids mit Chromsäure.

Es war zu erwarten, dass ähnlich dem Monobrom- und Dibromanetholdibrnmid auch das Tribromanetholdibromid bei der Oxydation mit Chromsäure ein Keton liefern würde, das sich von den aus oben genannten Körpern erhaltenen Oxydationsproducten nur durch einen höheren Bromgehalt unterscheidet.

So hatte Gärttner durch Oxydation des Monobromanetholdibromids mit Chromsäure ein sehr leicht aus Alkohol krystallisirbares Keton von der Formel $C_6H_3Br<^{OCH_3}_{CH_2COCH_2Br}$ erhalten.

Aehnlich verläuft die Oxydation bei dem Dibromanetholdibromid. Wird dieses in eisessigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser das Oxydationsproduct als gelber, amorpher Niederschlag ab, der sehr leicht löslich in Aether, jedoch schwer löslich in Alkohol ist. Durch wiederholtes Lösen in Aether und Ausfällen mit Alkohol erhält man das reine Product von der Formel $C_6H_2Br_2\,^{OCH_3}_{CHBrCOCH_3}$, welches jedoch im Gegensatz zu dem aus Monobromanetholdibromid erhaltenen Keton nicht krystallinisch, sondern amorph ist; sein Schmelzpunkt liegt bei 135°.

Es wurden zunächst zu einem Oxydationsversuch 10 gr des Tribromanetholdibromids mit 5 gr Chromsäure, welche in 10 gr reinem Eisessig gelöst waren, in einer Schale durch allmäligen Zusatz der Chromsäurelösung oxydirt. Die Einwirkung beginnt sofort; die Lösung färbt sich grün unter lebhafter Entwicklung von Bromdämpfen. Nach beendigter Oxydation wurde auf dem Wasserbade erwärmt, um das freigewordene Brom vollständig zu entfernen, und hierauf die dunkelgrün gefärbte, dicke Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Durch den Wasserzusatz schied

sich eine gelbbraune, zähe, klebrige Masse ab, die sich beim Erwärmen zu einem Klumpen zusammenballte. Durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung und Wasser wurde das Oxydationsproduct gereinigt. Nach dem Erkalten erstarrte es vollständig und konnte leicht in einer Schale zu einem gelben Pulver zerrieben werden. Der so erhaltene Körper war leicht löslich in Aether, Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol und Petroläther. Es wurde daher beim weiteren Reinigen ebenso verfahren, wie beim Keton aus Dibromanetholdibromid; es wurde in wenig Aether gelöst und durch Zusatz von Alkohol das Oxydationsproduct wieder ausgefällt, wodurch sich dasselbe als gelber, amorpher Niederschlag abschied, der abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet wurde.

Das so erhaltene Product stellte ein gelbes, amorphes Pulver dar vom Schmelzpunkt 154°.

Eine Brombestimmung ergab aus:

0,1151 gr Subst. = 0,1738 gr AgBr
= 64,27% Brom,

während für ein Keton von der Formel $C_6HBr_3<^{OCH_3}_{CHBrCOCH_3}$, wie analog dem Keton aus Dibromanetholdibromid entstehen sollte, sich 66,66% Br berechnen.

Durch nochmaliges Auflösen in Aether und Ausfällen mit Alkohol und Wiederholung dieser Operation wurde eine weitere Reinigung dieses Productes bewirkt und so ein beinahe weisses Pulver erhalten, welches den constanten Schmelzpunkt 165° zeigte.

Eine hierin vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

0,1202 gr Subst. 0,1859 gr AgBr
= 65,85% statt 66,66% Br.

Der Ausfall im Bromgehalt ist der sehr schweren Zersetzbarkeit dieses Ketons durch Salpetersäure zuzu-

schreiben. Jedenfalls aber muſs für dieses Keton die Formel $C_6HBr_3<\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ als richtig angesehen werden.

Es wurde nun zunächst eine grössere Menge dieses Ketons dargestellt und zwar wurden diesmal auch die bei der Darstellung des Tribromanetholdibromids erhaltenen harzigen Producte mit zur Oxydation verwendet.

42 gr des Tribromanetholdibromids wurden mit 21 gr Chromsäure, welche in 50 gr Eisessig gelöst waren, in einer ziemlich grossen Schale oxydirt. Es trat wieder wie vorher Erwärmung und lebhafte Entwicklung von Bromdämpfen ein. Nach beendigter Oxydation wurde mit Wasser versetzt, das dadurch abgeschiedene Product mehrere Male mit Wasser und hierauf mit Sodalösung ausgekocht und, um in Alkohol lösliche Producte zu entfernen, auch mit Alkohol. Nach dem Trocknen wurde in Aether gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt und diese Operation so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt auf 165° gestiegen war.

Eine Brombestimmung in diesem Product lieferte aus:

0,1468 gr Subst. 0,2265 gr AgBr

= 65,66 % Br statt 66,66 % Br.

Das neue Keton ist in seinem äusseren Aussehen dem von Günthert dargestellten Keton aus Dibromanetholdibromid sehr ähnlich. Wahrscheinlich ist, dass es 3 Bromatome im Kern und 1 in der Seitenkette enthält und dass seine Formel demnach $C_6HBr_3\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ ist.

Oxydation des Ketons aus Tribromanetholdibromid mit Kaliumpermanganat.

Um Aufschluss zu erhalten über die Constitution dieses Ketons wurde die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat angewendet, um aus den dabei entstehenden Oxydationsproducten einen Rückschluss auf die Constitution

desselben und besonders auf die Stellung der Bromatome ziehen zu können.

Es werden 5 gr des Keton mit einer Lösung von 6,5 gr Kaliumpermanganat (entsprechend 6 At. O) am Rückflusskühler gekocht. Nach ungefähr 8stündigem Kochen war vollständige Entfärbung der Lösung eingetreten unter gleichzeitiger Abscheidung eines Niederschlags von Mangansuperoxydhydrat. Von diesem wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, wodurch sich eine geringe Menge eines Niederschlags abschied, der abfiltrit wurde, wegen seiner geringen Menge aber nicht weiter untersucht werden konnte. Das saure Filtrat wurde hierauf der Destillation unterworfen, um etwa bei der Oxydation gebildete Essigsäure isolirt zu erhalten.

Das Destillat reagirte schwach sauer, wurde aber vor der Hand nicht weiter untersucht. Der Destillationsrückstand wurde, um zu untersuchen, ob sich daraus nicht Oxydationsproducte erhalten liessen, mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine weisse, krystallinische Masse zurück, neben einer kleinen Menge eines braunen Harzes. Da jedoch von diesem krystallinischen Oxydationsproduct zu wenig für eine Untersuchung erhalten worden war, wurde eine grössere Menge dieser Ketons (15 gr) oxydirt. Dieselben wurden mit einer Lösung von 10 gr Kaliumpermanganat (= 6 At. O) bis zur Entfärbung, welche nach ungefähr 4stündigem Kochen eintrat, gekocht. Da noch ziemlich viel nicht oxydirtes Keton bemerkt wurde, so wurde noch einmal 10 gr Kaliumpermanganat zugesetzt, und da auch dann noch die Oxydation nicht vollständig beendigt war, weitere 5 gr Kaliumpermanganat. Nach dem letzten Zusatz von Kaliumpermanganat musste bedeutend länger gekocht werden als vorher, woran ersichtlich war, dass die Oxydation beinahe vollendet war. Es waren demnach im

Ganzen auf ein Molekül des Ketons 15 Atome Sauerstoff verbraucht worden.

Es wurde nun zunächst von dem gebildeten Magansuperoxydhydrat abfiltrirt und die Lösung ganz wie vorher behandelt. Es wurde zuerst mit Schwefelsäure angesäuert und von dem entstandenen, sich nur als Trübung bemerkbar machenden Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wurde destillirt, und das Destillat, welches schwach saure Reaction zeigte, mit dem entsprechenden Destillat des ersten Oxydationsversuches vereinigt, mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt und eingedampft. Der hierbei bleibende Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure destillirt (diese Operation wurde nur deswegen ausgeführt, um die bei der Destillation entstandenen grossen Flüssigkeitsmengen auf ein kleineres Volumen zu bringen) und das Destillat mit kohlensaurem Silber gekocht, wobei Kohlensäureentwicklung deutlich bemerkt wurde, noch heiss filtrirt und bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich hieraus lange Nadeln ab, die schon an der charakteristischen Krystallform als essigsaures Silber erkannt wurden. Dieselben wurden abgesaugt und getrocknet. Eine Analyse ergab aus 0,1240 gr des Silbersalzes 0,0800 gr Ag = 64,51 % Ag statt 64,67 % Ag berechnet auf essigsaures Silber.

Die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation des Ketons war somit nachgewiesen.

Es wurde nun zur weitern Untersuchung des Destillationsrückstandes geschritten. Derselbe wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, wobei in denselben ein Körper überging, der nach dem Abdestilliren desselben als weisse, krystallinische Masse zurückblieb. Dieselbe wurde mit den früher erhaltenen Krystallen vereinigt und aus Wasser umkrystallisirt. In kohlensaurem Natron lösten

sie sich leicht unter Kohlensäureentwicklung, was auf eine Säure hinwies. Im Exsiccator verwitterten sie, mussten also Krystallwasser enthalten. Bei einer Schmelzpunktbestimmung zeigte es sich, dass sie bei ungefähr 130° sich unter Gasentwicklung zu zersetzen begannen.

Es wurde nun zur weiteren Untersuchung dieser Säure versucht, das Baryumsalz derselben darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde, um zu erfahren, ob dasselbe löslich oder unlöslich in Wasser sei, eine kleine Menge der Säure mit kohlensaurem Baryt gekocht, wobei eine Kohlensäureentwicklung bemerkt wurde. Hierauf wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Da hierbei kein Rückstand blieb, so war klar, dass die erhaltene Säure kein lösliches Baryumsalz bildet. Deshalb wurde der Rest der Säure in Ammoniak gelöst, zur Trockne eingedampft, das gebildete Ammoniaksalz in Wasser gelöst und diese Lösung mit Chlorbaryum versetzt. Der hierdurch sich abscheidende Niederschlag, welcher das Baryumsalz darstellte, wurde abfiltrirt und getrocknet. Eine in demselben vorgenommene Baryumbestimmung ergab aus:

0,2395 gr des Baryumsalzes
0,2200 gr Baryumsulfat
= 0,1294 gr Ba = 56,36% Ba.

Diese Zahl entspricht weder einer Ketonsäure, noch einer gebromten Anissäure, kommt aber dem oxalsauren Baryt, welcher 60,12% Ba verlangt, am nächsten. Es wurde daher zum definitiven Nachweis der Oxalsäure ein Theil des Baryumsalzes zur Ueberführung in das Natronsalz mit kohlensaurem Natron gekocht, vom gebildetem Baryumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorcalciumlösung und Essigsäure versetzt. Der hierbei sich abscheidende Niederschlag konnte nur oxalsaurer Kalk sein, was auch die Analyse desselben bestätigte.

0,1430 gr des Kalksalzes hinterliessen beim Glühen 0,0625 gr CaO = 43,71% CaO statt 43,75% CaO berechnet auf oxalsauren Kalk.

Die Bildung von Oxalsäure war somit endgiltig nachgewiesen.

Eine Ketonsäure oder eine gebromte Anissäure, wie Günthert sie bei der Oxydation des Ketons aus Dibromanetholdibromid erhielt, entsteht hierbei nicht, vielmehr wird das Keton vollständig durch Kaliumpermanganat zerstört unter Bildung von Oxalsäure und Essigsäure. Ein Rückschluss auf die Constitution lässt sich hiernach schwer ziehen, doch spricht die Bildung von Essigsäure dafür, dass die Formel dieses Ketons

$$C_6HBr_3<\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$$ ist.

Es hat sich durch die Oxydation zunächst die CH_3CO-Gruppe der Seitenkette abgespalten, diese sich zu Essigsäure oxydirt, während der Rest der Verbindung vollständig zerstört wurde unter Bildung von Oxalsäure.

Verhalten des Ketons gegen Anilin, Ammoniak, Zinkstaub und Silberacetat.

1. Verhalten gegen Anilin.

Anilin wirkt auf die Ketone, die durch Oxydation des Monobrom- und Dibromanetholdibromids erhalten werden, derartig ein, dass Bromatome abgeschieden werden und dafür unter gleichzeitiger Bildung von bromwasserstoffsaurem Anilin der Anilinrest — NHC_6H_5 eintritt.

So erhielt Günthert durch Einwirkung von Anilin auf das Keton aus Monobromanetholdibromid ein Product von der Formel $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CH_2COCH_2—NHC_6H_5\end{matrix}$. Ein ähnliches Product erhielt er durch Behandeln des Ketons aus

Dibromanetholdibromid mit Anilin. Beim Erhitzen des Ketons mit Anilin in alkoholischer Lösung bildet sich zunächst eine dunkelbraun gefärbte Lösung, aus der beim Erkalten bromwasserstoffsaures Anilin sich abscheidet. Versetzt man das Filtrat von diesem mit Salzsäure, so scheidet sich ein dunkelbrauner Körper ab, der aus heissem Anilin in broncefarbigen Blättchen krystallisirt. Dieser Körper enthält kein Brom mehr, das Anilin hat sämmtliche Bromatome abgeschieden. Als Formel für diesen Körper giebt Günthert

$$C_6H_2(C_6H_5NH)_2{<}\begin{matrix}OCH_3\\CHCOCH_3\\{>}NC_6H_5\\CHCOCH_3\end{matrix}$$

$$C_6H_2(C_6H_5NH)_2{<}\begin{matrix}\\\\\\OCH_3\end{matrix}$$

oder $C_6H_2(NHC_6H_5)_2{<}\begin{matrix}OCH_3\\CH(NHC_6H_5)COCH_3\end{matrix}$

an, welche beide zu den durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmen.

Bei der Darstellung des Anilinproductes verfuhr ich ähnlich, wie Günthert, verwendete aber statt einer alkoholischen Lösung von Anilin gleich reines Anilin.

Bringt man das Keton mit ungefähr der gleichen Menge Anilin zusammen, so löst es sich beim Erwärmen vollständig darin auf und bildet eine dunkelbraune dicke Lösung, aus der beim Erkalten sich bromwasserstoffsaures Anilin abscheidet. Dieses wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt, wodurch sich ein gelber, amorpher Niederschlag abschied, der abfiltrirt und zur vollständigen Entfernung des Anilins erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen wurde. Dieses Anilinproduct stellt ein gelbbraunes, amorphes Pulver dar, welches schwer löslich in Alkohol, dagegen sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Anilin war. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich mit brauner Farbe und schied sich bei

Wasserzusatz als gelbbraunes Pulver unverändert wieder ab. Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da beim Erhitzen sich dieses Product ohne vorheriges Schmelzen zersetzt. Auch aus einer concentrirten Lösung in Anilin konnte es nicht krystallinisch erhalten werden, eine Reinigung dieses Productes war nur durch wiederholtes Auflösen in Anilin und Ausfällen mit Alkohol möglich.

Im Gegensatz zu dem aus dem Keton aus Dibromanetholdibromid erhaltenen Anilinproduct erwies sich dieser Körper als bromhaltig, ebenso wurde Stickstoff qualitativ durch die Berliner Blau-Reaction nachgewiesen.

Eine Brombestimmung ergab aus 0,1320 gr Subst.

0,1650 gr AgBr = 53,20% Brom

Eine Elementaranalyse lieferte aus 0,3000 gr Subst.

0,0753 gr H_2O = 0,78% H

und 0,3900 gr CO_2 = 35,46% C.

Eine Stickstoffbestimmung, nach der Methode von Dumas ausgeführt, ergab aus 0,2990 gr Subst.

4,20 ccm N bei 0° und 760 mm B

= 0,005276 gr N = 1,76% N.

Diese Zahlen stimmen am besten zu der Annahme, dass zwei Moleküle sich mit 1 Molekül Anilin vereinigen unter gleichzeitiger Bildung von 2 Molekülen bromwasserstoffsauren Anilins, dass also die Reaction nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$C_6HBr_3\begin{cases}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{cases} + 3\ NH_2C_6H_5 =$$

$$C_6HBr_3\begin{cases}CHBrCOCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

$$C_6HBr_3\begin{cases}OCH_3\\CHCOCH_3\\>NC_6H_5\end{cases} + 2\ C_6H_5NH_2—HBr.$$

$$C_6HBr_3\begin{cases}CHCOCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

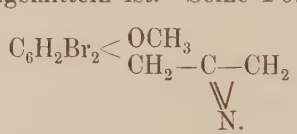
Der entstandene Körper $C_{26}H_{21}O_4Br_6N$ verlangt

C =	35,02%	statt gefunden	35,46% C
H =	2,50%	„ „	2,78% H
Br =	53,86%	„ „	53,20% Br
N =	1,57%	„ „	1,76% N

Dieses Resultat der Einwirkung von Anilin ist eigentlich sehr auffallend; auf das Keton aus Dibromanetholdibromid wirkt Anilin derartig ein, dass alle Bromatome eliminirt werden, während in diesem Falle nur 1 Bromatom austritt. Zugleich spricht diese Reaction auch dafür, dass 3 Bromatome im Kern und 1 Bromatom, dasjenige, das eliminirt wird, sich in der Seitenkette befindet.

2. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Beim Erhitzen des Ketons aus Dibromanetholdibromid mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bis 180° erhielt Günthert einen braunen, amorphen Körper, der unschmelzbar und unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist. Seine Formel ist



Darnach liess sich ein ähnliches Product auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Keton aus Tribromanetholdibromid erwarten.

Es wurden ungefähr 3 gr des Ketons mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak in Alkohol im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 4 Stunden lang bis 130° erhitzt. Es hatte sich hierbei ein brauner, amorpher Körper gebildet, der von den dunkelgefärbten Mutterlaugen abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. In den Mutterlaugen konnte eine ziemliche Menge Bromammonium nachgewiesen werden,

ein Beweis dafür, dass eine Einwirkung des Ammoniaks stattgefunden haben musste.

Das Einwirkungsproduct stellte ein braunes, amorphes Pulver dar, das unlöslich war in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther, Eisessig, Alkalien und Säuren. Der Körper zersetzte sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen und erwies sich bei einer qualitativen Untersuchung als brom- und stickstoffhaltig.

Eine Brombestimmung lieferte aus 0,0973 gr Subst.
0,1080 gr AgBr = 47,24% Brom.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus
0,6188 gr Subst. 22,81 ccm N bei 0° und 760 mm B
= 0,02865 gr N = 4,54% N.

Diese Zahlen entsprechen einer Formel

$$C_6HBr_2\begin{cases}OCH_3\\CHCOCH_3\\|\\NH\end{cases} = C_{10}H_9Br_2O_2N,$$

welche 47,48% Br statt gefunden 47,24%
und 4,18% N „ „ 4,54%
erfordert. Eine Elementaranalyse konnte wegen Mangel an Material leider nicht ausgeführt werden.

Das Ammoniak wirkt also derartig ein, dass 2 Bromatome eliminirt werden und die =NH Gruppe dafür eintritt, unter gleichzeitiger Bildung von 2 Molekülen Brommonium.

3. Einwirkung von Zinkstaub.

2 gr des Ketons wurden in reinem Aether gelöst und längere Zeit mit Zinkstaub am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die ätherische Lösung vom Zinkstaub abfiltrirt und mit Alkohol versetzt, wodurch sich das Keton unverändert wieder abschied.

Der Schmelzpunkt des Ketons hatte sich nicht verändert, auch konnte beim Auskochen des Zinkstaubs mit Wasser kein Bromzink nachgewiesen werden, ein Beweis, dass Zinkstaub ohne Einwirkung auf das Keton geblieben ist.

4. Einwirkung von essigsaurem Silber.

2 gr des Ketons wurden in Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der Menge Silberacetat gekocht, als genügen würde, sämmtliche 4 Bromatome daraus abzuscheiden. Schon nach kurzer Zeit wurde Abscheidung von schwarzem Bromsilber bemerkt. Nach ungefähr 8stündigem Kochen wurde die essigsaure Lösung vom Bromsilber abfiltrirt und mit Wasser versetzt, wodurch sich ein dem ursprünglichen Keton äusserlich sehr ähnlicher Niederschlag abschied. Derselbe wurde abfiltrirt, nochmals in Eisessig gelöst, wieder mit Wasser ausgefüllt, abfiltrirt und getrocknet. Dieses Product stellte dann ein gelbliches, amorphes Pulver dar vom Schmelzpunkt 116°. Es war unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Eisessig, sehr leicht löslich in Alkohol. Schon die veränderten Löslichkeitsverhältnisse zeigten an, dass eine Veränderung des Ketons eingetreten sein musste.

Eine in diesem Product vorgenommene Brombestimmung ergab aus

0,1700 gr Subst. 0,1824 gr AgBr
= 45,66 % Brom.

Aus diesem Resultat konnte kein Schluss auf die Formel dieses Körpers gezogen werden, da der gefundene Bromgehalt zu keiner Formel stimmt. Der Austritt von 1 Bromatom und Eintritt 1 CH_3COO-Gruppe müsste eine Verbindung liefern von 52 % Bromgehalt, während, wenn 2 Bromatome austreten und 2 CH_3COO-Gruppen dafür eintreten, eine Verbindung mit 35 % Bromgehalt entstehen

müsste. Ein Gemenge beider Körper war auch nicht möglich, da bei einer Wiederholung dieser Reaction, bei welcher das Keton mit einem grossen Ueberschuss von Silberacetat länger als vorher gekocht wurde, dasselbe Product mit demselben Bromgehalt entstand.

Höhere Bromirung des Ketons

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}.$$

Folgende Untersuchung wurde ausgeführt in der Absicht, durch Einführung weiterer Bromatome in das Keton aus Monobromanetholdibromid zu Ketonen mit höherem Bromgehalt zu gelangen, welche mit den durch Oxydation des Dibrom- und Tribromanetholdibromids erhaltenen Ketonen isomer oder identisch sein müssten.

Es sei gleich hier bemerkt, dass ich als Formel für das Keton aus dem Monobromanetholdibromid nicht

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CH_2COCH_2Br,\end{matrix}$$

wie Gärttner sie aufgestellt hat, annehme, sondern die Formel $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\\mathbf{CHBr}COCH_3,\end{matrix}$ wie sie im Laufe der folgenden Untersuchung sich als richtig erwiesen hat.

Es wurden zunächst als Vorversuch 5 gr des Ketons mit 1 ccm Brom in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade 4 Stunden erhitzt. Schon beim Zugeben des Broms fand in der Kälte eine Bromwasserstoffentwicklung statt, so dass schon bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung eines höheren Bromproductes vor sich geht. Beim Oeffnen der Röhre fand starke Bromwasserstoffentwicklung statt. Der Röhreninhalt selbst stellte eine dickflüssige, durch freies Brom noch etwas braun gefärbte Masse dar, die zunächst in einer Schale erwärmt wurde,

um den Bromwasserstoff und das noch freie Brom vollständig zu verjagen. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem noch etwas gelblich gefärbten Krystallbrei. Das Product war sehr leicht löslich in Aether. Aus einer heissen Lösung in Alkohol oder Petroläther krystallisirt es in schönen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 102,5° aus. Eine Brombestimmung in diesem Körper ergab aus

0,1580 gr Subst. 0,2206 gr AgBr

= 59,42% Brom statt 59,85%

berechnet auf $C_{10}H_9O_2Br_3$.

Die Brombestimmung hat somit klar erwiesen, dass ein neues Bromproduct des Ketons aus Monobromanetholdibromid sich gebildet hat, welches dem durch Oxydation des Dibromanetholdibromids erhaltenen Keton isomer ist und sich von letzterem schon äusserlich dadurch unterscheidet, dass es krystallinisch ist, während jenes ein gelbes, amorphes Pulver darstellt.

Es wurde nun eine grössere Menge dieses Ketons dargestellt, und zwar wurde diesmal etwas anders verfahren; die Bromirung wurde nicht im zugeschmolzenen Rohr, sondern, da es sich gezeigt hatte, dass das Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, in einem Kolben am Rückflusskühler vorgenommen.

50 gr des Ketons aus Monobromanetholdibromid wurden mit der berechneten Menge Brom (7,8 ccm = 25 gr) in einem Kolben von 500 ccm Inhalt zusammengebracht. Es fand sofort eine Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen statt, welche durch gelinde Erwärmung noch gesteigert wurde. Nachdem die Reaction, die durch Erhitzen des Kolbens im Wasserbade bis 100° vollständig zu Ende geführt wurde, vorüber war, wurde durch Erwärmen das überschüssige Brom verjagt und hierauf das Reactionsproduct in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich das neue Keton in

schönen, langen, farblosen Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 102,5° zeigten. Eine in diesem Product vorgenommene Brombestimmung lieferte aus:

0,1850 gr Subst. 0,2598 gr AgBr
= 59,80 % Br statt 59,85 %

berechnet auf $C_{10}H_9Br_3O_2$.

Es ist also nicht notwendig, dass man in zugeschmolzenen Röhren die Bromirung vornimmt, sondern die Reaction verläuft sehr glatt, wenn man im offenem Kolben bromirt und liefert eine fast quantitative Ausbeute.

Der Umstand, dass die Bromirung so leicht vor sich geht, spricht dafür, dass das neu eintretende Bromatom in die Seitenkette zu dem schon darin vorhandenen geht, dass demnach die Formel für dieses Keton

$C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CBr_2COCH_3\end{matrix}$ ist, eine Annahme, die durch spätere Untersuchungen auch ihre Bestätigung fand.

Untersuchung des Ketons

$C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CBr_2COCH_3\end{matrix}$.

1. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Eine Probe von 3 gr Keton wurde zunächst mit einer starken Lösung von Ammoniak in Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre 4 Stunden erhitzt. Das Keton löste sich hierbei vollständig auf, während die Lösung sich zugleich braun färbte. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr kleine Kryställchen abgeschieden, die von den braunen Mutterlaugen durch Absaugen getrennt wurden und sich bei einer qualitativen Untersuchung als Bromammonium erwiesen. Es wurde nun das Filtrat durch Destillation

von Alkohol befreit und der Rückstand, der ein braunes Harz bildete, zur vollständigen Entfernung des Bromammoniums mehrere Male mit heissem Wasser ausgelaugt. Beim Erkalten erstarrte die Masse vollständig zu einem amorphen, braunen Körper, der sich leicht zu einem gelben Pulver zerreiben liess, das leicht löslich in Alkohol und Benzol, dagegen in Aether und Petroläther nahezu unlöslich war. Kocht man das braune Harz längere Zeit mit schwerflüchtigem Petroläther, so scheidet sich, wenn man den Petroläther von dem ungelöst gebliebenen Harze abgiesst und in einer Schale langsam verdunsten lässt, aus demselben zunächst ein beinahe farbloses Harz ab, später aber kleine, federartig gruppirte Krystalle von gelblichweisser Farbe. Da jedoch von demselben eine zur Analyse ungenügende Menge erhalten wurde, so wurde zunächst eine grössere Portion des Ammoniakproductes dargestellt.

10 gr des Ketons wurden wie vorher in einer Röhre 4 Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak bis 100° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und mehrmaligem Auslaugen des Rückstands mit heissem Wasser wurde die zunächst harzige Masse getrocknet, wodurch sie vollständig fest wurde, sodann zerrieben und oftmals mit schwerflüchtigem Petroläther ausgekocht. Beim Verdunsten des Petroläthers schieden sich dieselben federartigen Krystalle ab, wie vorher. Diese wurden zunächst durch Abpressen von dem noch anhängenden Harze befreit und nochmals in viel heissem Petroläther gelöst, worauf sie sich beim Verdunsten des Petroläthers als beinahe weisse Krystalle abschieden, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 84° zeigten. Noch mehr von diesem Körper erhält man, wenn man das in Petroläther ungelöst gebliebene Harz in Benzol löst und zu dieser Lösung Petroläther hinzufügt. Es scheidet sich zunächst das Harz

als braune, zähe Masse wieder ab. Aus dem darüberstehenden Petroläther erhält man beim Verdunsten dieselben federartigen Krystalle wie vorher, welche, nachdem sie nochmals aus Petroläther umkrystallisirt waren, denselben Schmelzpunkt von 84° zeigten.

Eine in diesem Producte vorgenommene Brombestimmung ergab aus

0,2624 gr Subst. 0,2987 gr AgBr
= 48,44 % Brom

Eine Stickstoffbestimmung lieferte aus

0,3560 gr Subst. 6,52 ccm N bei 0° u. 760 mm
= 2,30 % N.

Hiernach würde diesem Ammoniakproduct die Formel

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CBrCOCH_3\end{matrix}>NH$$
$$C_6H_3Br<\begin{matrix}CBrCOCH_3\\OCH_3\end{matrix}$$

zukommen, welche 48,70 % Brom und 2,13 % N erfordert.

Dieses Ammoniakproduct bildet einen in etwas gelblich gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 84° krystallisirenden Körper, der unlöslich ist in Wasser, Alkalien, Säuren, leicht löslich dagegen in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther und Aether.

Das zurückbleibende braune Harz wurde hierauf nochmals in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt, und diese Operation einige Male wiederholt. Der Petroläther wurde hierauf abgegossen und das Harz getrocknet. Eine in demselben vorgenommene Brombestimmung ergab aus:

0,1775 gr Subst. 0,1560 gr AgBr
= 37,40 % Brom.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte aus

0,3618 gr Subst. bei 0° und 760 mm B
13,44 ccm N = 4,67 % N.

Diese Zahlen stimmen ungefähr zu der Formel:

$$C_6H_3Br\begin{cases}OCH_3\\C-COCH_3\end{cases}$$
$$HN<>NH$$
$$C_6H_3Br\begin{cases}C-CO-CH_3\\OCH_3\end{cases}$$

welche 35,16 % Brom und 5,47 % N erfordert.

Wenn man bedenkt, dass diesem Harz das zuerst beschriebene Ammoniakproduct nur sehr schwer durch mehrmaliges Auskochen mit Petroläther entzogen werden kann, so ist die Annahme wohl berechtigt, dass das Harz grösstentheils aus letzterem Product besteht und das Mehr an Brom und der zu geringe Stickstoffgehalt einer Beimengung des ersten Ammoniakproductes zuzuschreiben ist. Die Einwirkung des Ammoniaks findet demnach in der Weise statt, dass zuerst aus 2 Molekülen des Ketons 2 Bromatome abgeschieden werden und die beiden Ketonmoleküle durch die = NH-Gruppe in Verbindung treten und folgenden Körper bilden:

$$C_6H_3Br\begin{cases}OCH_3\\CBrCOCH_3\end{cases}$$
$$>NH$$
$$C_6H_3Br\begin{cases}CBrCOCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

Weiter wirkt dann das Ammoniak derartig ein, dass den Seitenketten die Bromatome vollständig entzogen werden und ein Product von der Formel

$$C_6H_3Br\begin{cases}OCH_3\\C-COCH_3\end{cases}$$
$$HN<>NH$$
$$C_6H_3Br\begin{cases}C-COCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

gebildet wird.

Nach diesem Vorgang kann ein Product von der Formel $C_6H_3Br\begin{cases}OCH_3\\C-COCH_3,\\\|\\NH\end{cases}$ welches mit dem zu-

letzt genannten Ammoniakproduct isomer sein würde, wohl nicht angenommen werden, sondern man muss diese Formel verdoppeln.

2. Einwirkung von Anilin.

Zu einem Vorversuch wurden 2 gr des Ketons mit der gleichen Menge Anilin in einem Probirröhrchen bis nahe zum Siedepunkte des Anilins erhitzt. Nachdem einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten worden war, schied sich beim Erkalten das Keton, das sich in dem Anilin aufgelöst hatte, unverändert wieder ab, was am Schmelzpunkt und den langen Nadeln, in welchen das Keton aus Alkohol auskrystallisirt, erkannt wurde.

Es wurde deswegen eine zweite Portion des Ketons mit Anilin bis zum Sieden der Lösung erhitzt. Sofort beim Beginn des Siedens trat eine heftige Reaction ein, das Anilin siedete weiter, ohne dass man zu erwärmen brauchte, und die Lösung färbte sich stark dunkelbraun. Beim Erkalten derselben schied sich ein krystallinischer Körper ab, der abgesaugt wurde, sich aber bei einer qualitativen Untersuchung als bromwasserstoffsaures Anilin erwies. Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, wodurch sich ein gelbbrauner, amorpher Körper abschied, der mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wurde, um das Anilin vollständig zu entfernen, und hierauf getrocknet wurde. Derselbe war unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren, in geringen Mengen löste er sich in Petroläther; in Benzol löste er sich nur theilweise, hierbei blieb immer ein dunkelbraunes Harz ungelöst zurück; in Alkohol und Aether war er sehr leicht löslich. Versetzte man eine Lösung des Anilinproductes in Benzol, welche von dem ungelöst gebliebenen Harz abgegossen war, mit Petroläther, so schied sich zunächst ein kleiner

Theil als brauner, amorpher Niederschlag wieder ab. Filtrirte man von diesem Niederschlag ab und liess das Filtrat stehen, so scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels das Anilinproduct in kleinen, gelbbraun gefärbten, warzenförmig gruppirten Krystallen ab.

Zur weiteren Untersuchung wurde nun eine grössere Menge des Anilinproductes dargestellt und zwar wurden 10 gr Keton mit derselben Menge Anilin in einem Kolben im Oelbade bis zum Sieden des Anilins erwärmt. Gleich beim Beginn des Siedens wurde der Kolben aus dem Oelbade entfernt, das Anilin siedete aber in Folge der heftigen Reaction weiter. Nachdem diese beendigt war, wurde nochmals bis zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen, wobei sich eine ziemliche Menge bromwasserstoffsaures Anilin abschied. Von diesem wurde abfiltrirt und das Filtrat mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt, wodurch sich das Anilinproduct als gelbbrauner Niederschlag abschied. Derselbe wurde abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde derselbe in Benzol gelöst, vom ungelöst gebliebenen braunem Harze abfiltrirt und das Filtrat mit der 4—5-fachen Menge Petroläther versetzt, wodurch sich zunächst ein flockiger, brauner Niederschlag bildete, der abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde hierauf durch Destillation bis auf die Hälfte seines Volumens gebracht und dann erkalten gelassen. Schon beim Erkalten schied sich ein Theil des Anilinproductes in kleinen, warzenförmigen Krystallen ab, die zunächst abgesaugt wurden. Beim freiwilligen Verdunsten schieden sich noch mehr Krystalle ab. Dieselben wurden mit den ersten vereinigt und in benzolhaltigem Petroläther gelöst, aus welcher Lösung sie sich beim Erkalten in denselben Krystallen wie vorher abschieden. Nach dem Trocknen zeigten sie den Schmelzpunkt 135°. Nach nochmaligem

Umkrystallisiren aus benzolhaltigem Petroläther zeigten sie nur einen wenig höheren Schmelzpunkt von 137° und konnten als analysenrein angesehen werden.

Eine Brombestimmung ergab aus

0,2000 gr Subst. = 0,1159 gr AgBr = 24,68 % Br

und 0,1458 gr „ = 0,0854 gr AgBr = 24,93 % Br.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte aus 0,6443 gr Subst.

23,30 ccm N bei 0° und 760 mm B

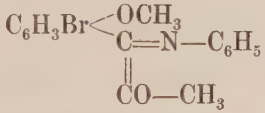
= 0,02926 gr N = 4,54 % N.

Eine Elementaranalyse ergab aus 0,2768 gr Subst.

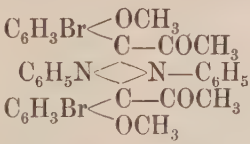
0,1150 gr H_2O = 0,01283 gr H = 4,62 % H

und 0,5795 gr CO_2 = 0,15805 gr C = 57,10 % C.

Diese Zahlen führen zu der Ansicht, das aus 1 Molekül des Ketons 2 Bromatome austreten und dafür der Anilinrest = NC_6H_5 eintritt, dass also ein Körper entsteht von der Formel



oder wenn man, analog dem Ammoniakproduct die Formel verdoppelt:



welche folgende Zahlen erfordert:

Br =	24,10 %	statt gefunden	24,68 %
C =	57,83 %	„ „	57,10 %
H =	4,22 %	„ „	4,62 %
N =	4,22 %	„ „	4,54 %.

Wahrscheinlich ist, dass bei dieser Reaction vorher auch, analog dem Ammoniakproduct, ein Körper entsteht von der Formel

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CBrCOCH_3\end{matrix}>NC_6H_5,$$ welcher

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}CBrCOCH_3\\OCH_3\end{matrix}$$

in geringen Mengen obigem Product noch anhaftet und die Differenz in den gefundenen und berechneten Zahlen bewirkt.

Oxydation des Ketons mit übermangansaurem Kali.

Um Aufschluss zu erhalten über die Constitution dieses Ketons, und besonders über die Stellung der Bromatome wurde die Oxydation mit Kaliumpermanganat angewendet. Bei der Oxydation des zweifach gebromten Ketons, als dessen Formel $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CH_2COCH_2Br\end{matrix}$ von Hell und Gärttner angegeben wird, erhielten dieselben Bromanissäure $C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\COOH\end{matrix}$ und eine Ketonsäure $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CH_2COCOOH\end{matrix}$, wonach die Formel des 2-fach gebromten Ketons $C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\CH_2COCH_2Br\end{matrix}$ wäre. Daneben erhielten sie aber auch geringe Mengen von Essigsäure, was für die Formel $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ spricht.

Es wurden zur Oxydation verwendet 15 gr des Ketons und diese mit einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in einem Kolben, der zur Vermeidung des Stossens in einem Salpeterbade erhitzt wurde, bis zur vollständigen Entfärbung gekocht. Hierauf wurde noch einmal eine 1 Atom Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat zugegeben und wiederum bis zur Entfärbung gekocht. Es wurde nun zunächst von dem gebildeten Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und das Filtrat

mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch sich ein weisser, voluminöser Niederschlag abschied, zugleich wurde auch Kohlensäureentwicklung bemerkt. Der Niederschlag, der sich in der Kälte nur schwer absetzte, wurde zunächst durch Erwärmen compakter gemacht, abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Derselbe war leicht löslich in Alkohol, Aether; in siedendem Wasser war er nur in ganz geringen Mengen löslich, in kaustischen und kohlensauren Alkalien löste er sich sofort vollständig auf, in letzteren unter Kohlensäureentwicklung, was die Bildung einer Säure bewies. Aus einer concentrirten Lösung in Alkohol schied er sich beim Erkalten in kleinen Nadeln wieder ab. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab, sowohl bei dem ausgefällten Niederschlag, als auch bei der aus Alkohol umkrystallisirten Probe, eine Temperatur von 214°, welche mit der Schmelztemperatur der Bromanissäure, welche zu 213/14° angegeben wird, übereinstimmt.

Eine Brombestimmung in dieser Säure gab aus

0,1423 gr Subst. 0,1164 gr AgBr = 34,80 % Br

statt 34,64 % Brom berechnet auf $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\COOH\end{matrix}$ Bromanissäure.

Es hatte sich demnach bei der Oxydation Bromanissäure gebildet und zwar in ziemlicher Menge.

Um etwa gebildete Essigsäure, welche im Filtrat von der Bromanissäure enthalten sein musste, zu isoliren, wurde das Filtrat von dem Bromanissäure-Niederschlag der Destillation unterworfen. Das Destillat zeigte schwachsaure Reaction und wurde, um die bei der Destillation erhaltenen grossen Flüssigkeitsmengen auf ein kleineres Volumen zu bringen, mit Natronlauge neutralisirt und eingedampft und nochmals mit Schwefelsäure destillirt. Das

Destillat wurde zur Ueberführung der Essigsäure in das Silbersalz mit kohlensaurem Silber gekocht, wobei Kohlensäureentwicklung bemerkt wurde. Die Lösung wurde filtrirt und das Filtrat etwas eingedampft, um das Silbersalz zur Krystallisation zu bringen. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich daraus ein Silbersalz in langen Nadeln ab, deren äusseres Aussehen schon auf essigsaures Silber hindeutete. Dieselben wurden abgesaugt und getrocknet. Beim Glühen dieses Silberzalzes hinterliessen 0,1687 gr 0,1090 gr Silber, welches 64,61 % Ag entspricht, statt 64,67 % für essigsaures Silber. Die Analyse bestätigte somit die Bildung der Essigsäure bei der Oxydation. Dieselbe tritt hierbei in verhältnissmässig grossen Mengen auf.

Um zu untersuchen, ob sich bei der Oxydation nicht etwa auch eine Ketonsäure gebildet hätte, wurde der Destillationsrückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein brauner, harziger Rückstand, der sich bis auf eine geringe Menge eines braunen, harzigen Körpers leicht in Ammoniak löste, aus welcher Lösung er sich beim Versetzen mit Schwefelsäure als weisser, flockiger Niederschlag wieder abschied. Abfiltrirt und getrocknet zeigte er den Schmelzpunkt 214° und erwies sich demnach als Bromanissäure.

Nach den Gesetzen über die Oxydation der Ketone führen diese Oxydationsproducte, Bromanissäure und Essigsäure zu dem Schluss, dass dem Keton die Formel

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3 & 1\\ Br & 2\\ CBr_2COCH_3 & 4\end{matrix}$$ zukommt.

Das Bromatom des Kerns steht zu der $-OCH_3$-Gruppe in der Ortho-Stellung, da der bei der Oxydation gebildeten Bromanissäure die Formel

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3 & 1\\ Br & 2\\ COOH & 4\end{matrix}$$ zukommt.*)

Dieses Resultat ist sehr auffallend, da bei der Bromirung des Ketons $C_6H_3Br\overset{OCH_3}{\underset{CH_2COCH_2Br}{}}$ ein Keton von der Formel $C_6H_3Br<\overset{OCH_3}{\underset{CH_2COCHBr_2}{}}$ zu erwarten gewesen wäre. Es musste demnach auch die Richtigkeit der von Hell und Gärttner aufgestellten Formel $C_6H_3\overset{OCH_3}{\underset{CH_2COCH_2Br}{Br}}$ in Zweifel gezogen werden, und es wurde deshalb die Oxydation des Ketons aus dem Monobromanetholdibromid von mir zur Klarlegung der Stellung der Bromatome wiederholt.

Ungefähr 20 gr des Ketons aus Monobromanetholdibromid wurden mit einer 5 Atome verfügbaren Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung der Lösung in einem Kolben im Salpeterbade gekocht. Als vollständige Entfärbung eingetreten war, wurde zunächst von dem gebildeten Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, wodurch sich ein weisser, voluminöser, beim Erwärmen compact werdender Niederschlag abschied, der im äusseren Aussehen schon auf Bromanissäure hindeutete. Derselbe wurde abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab den Schmelzpunkt der Bromanissäure 214°. Der grösste Theil des Niederschlags wurde einmal aus Alkohol umkrystallisirt, worauf er wieder denselben Schmelzpunkt zeigte. Eine Brombestimmung in demselben ergab aus:

---

*) s. Cahours, Annalen d. Chem. u. Pharm. 56, 311.
Salkowski, Berichte 7, 1013.
Crespi, „ 14, 2829.

0,2157 gr Subst. 0,1760 gr AgBr
= 34,44 % Br statt 34,63 % Brom

berechnet auf Bromanissäure.

Das Filtrat von der Bromanissäure wurde nun auf Essigsäure geprüft und zu diesem Zwecke zunächst der Destillation unterworfen, um die Essigsäure zu isoliren. Zur Verringerung des Volumens wurde das Destillat mit Natronlauge neutralisirt, eingedampft und nochmals mit Schwefelsäure destillirt. Das hierbei übergegangene Destillat wurde mit kohlensaurem Silber gekocht, wobei Kohlensäureentwicklung bemerkt wurde, filtrirt und das Filtrat etwas eingedampft. Beim Erkalten schieden sich daraus die für essigsaures Silber charakteristischen Nadeln ab, die abgesaugt und getrocknet wurden.

0,1343 gr hinterliessen beim Glühen
0,0865 gr Ag = 64,41 % Ag

statt 64,67 % Ag berechnet auf Silberacetat.

Die Bildung von Essigsäure war somit nachgewiesen, und zwar tritt dieselbe in ziemlicher Menge auf, so dass sie als ein Hauptoxydationsproduct anzusehen ist.

Um nun auch die von Hell und Gärttner bei der Oxydation dieses Ketons erhaltene Ketonsäure nachzuweisen, wurde der Destillationsrückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine geringe Menge eines braunen, harzigen Rückstands, der nach und nach fest wurde. Derselbe wurde mehrere Male mit heissem Wasser ausgekocht, um die Ketonsäure, die in Wasser leicht löslich sein sollte, zu erhalten. Es lösten sich jedoch nur ganz geringe Mengen in Wasser auf, die beim Erkalten sich in kleinen Krystallen wieder absetzten, welche nach dem Trocknen den Schmelzpunkt der Bromanissäure 214° zeigten und demnach als solche angesehen werden mussten.

Der in Wasser ungelöst gebliebene Theil des ätherischen Auszuges wurde in Ammoniak, worin er sich bis auf eine ganz geringe Menge eines braunen Harzes löste, gelöst, von letzterem abfiltrirt und mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch sich die Säure als weisser, flockiger Niederschlag abschied, der abgesaugt und getrocknet ebenfalls den Schmelzpunkt 214° zeigte und somit auch als Bromanissäure anzusehen war.

Das Auftreten von Bromanissäure und Essigsäure und das Fehlen einer Ketonsäure bei der Oxydation dieses Ketons lassen gar keinen Zweifel mehr über die Constitution dieses Ketons übrig. Die Formel ist danach:

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & 1\\ Br & 2\\ CHBrCOCH_3 & 4\end{cases}$$

und nicht $C_6H_3Br\begin{cases}OCH_3 & 1\\ & 2,\\ CH_2COCH_2Br & 4\end{cases}$ wie Hell und Gärttner sie für dieses Keton aufgestellt haben.

Das Auftreten einer Ketonsäure, wie Hell und Gärttner sie erhielten, soll jedoch absolut nicht in Zweifel gezogen werden. Wenn diese sich bei der Oxydation dieses Ketons gebildet hat, so rührt sie jedenfalls von einem isomeren Keton her, dem dann allerdings die Formel $C_6H_3Br\begin{cases}OCH_3\\ CH_2COCH_2Br\end{cases}$ zukommen würde. Diese Formel würde dann aber auch für das Anethol eine ganz andere Formel bedingen, als die früher für dasselbe aufgestellte, nicht $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\ CH{=}CHCH_3\end{matrix}$, sondern $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\ CH_2CH{=}CH_2\end{matrix}$. Möglich ist immerhin, dass Hell und Gärttner bei der Darstellung ihres Ketons von einem unreinen Anethol ausgingen, in welchem dann ein isomeres Anethol von obiger Formel anzunehmen wäre.

Die bei dieser Oxydation erhaltenen Resultate be-

stätigen aber ohne Zweifel die Formel $C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ für das Keton; daraus leitet sich für das Monobromanetholdibromid die Formel $C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCHBrCH_3\end{matrix}$ ab und für das Anethol die bisher gebräuchliche Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3 & 1\\CH=CH\text{-}CH_3 & 4.\end{matrix}$$

Reduction des Ketons $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CBr_2COCH_3\end{matrix}$ mit Zinkstaub.

Eine Probe des Ketons wurde in Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von Zinkstaub längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die alkoholische Lösung wurde hierauf noch heiss vom Zinkstaub abfiltrirt, worauf beim Erkalten derselben sich das Keton in langen Nadeln unverändert wieder abschied. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt des unveränderten Ketons 102,5°. Eine Einwirkung des Zinkstaubs hatte demnach nicht stattgefunden. Es wurde deswegen versucht, die Reduction mit metallischem Natrium auszuführen und zwar wurde diese mit beiden Ketonen, dem Keton $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ und dem Keton $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CBr_2COCH_3\end{matrix}$ zugleich versucht.

Einwirkung von Natrium auf beide Ketone.

Eine Probe des Ketons aus Monobromanetholdibromid, des zweifach gebromten Ketons, wurde in Alkohol gelöst und in diese Lösung nach und nach kleine Stückchen metallischen Natriums gegeben. Beim jedesmaligen Zusetzen des Natriums trat eine heftige Reaction ein, das

Natrium löste sich unter Wasserstoffentwicklung vollständig auf, während gleichzeitig die alkoholische Lösung sich braun färbte.

Daneben wurde derselbe Versuch ausgeführt mit dem 3fach gebromten Keton, wobei dieselben Erscheinungen eintraten.

Beim Erkalten der Lösung des ersten Ketons schied sich das Keton grösstentheils unverändert wieder ab, was am Schmelzpunkt der auskrystallisirenden Nadeln erkannt wurde; eine Einwirkung des Natriums musste aber trotzdem stattgefunden haben, da in der alkoholischen Lösung deutlich Bromnatrium nachgewiesen werden konnte. Aus der alkoholischen Lösung des dreifach gebromten Ketons schied sich beim Erkalten ein etwas gelb gefärbtes Pulver ab, das abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wurde, wodurch es eine vollständig weisse Farbe annahm. In Wasser war dasselbe vollständig löslich und bestand nach einer qualitativen Untersuchung aus Bromnatrium, Natronhydrat und etwas kohlensaurem Natron.

Allem Anschein nach war bei dieser Reaction die Einwirkung nicht dem metallischen Natrium, resp. dem Wasserstoff, sondern dem entstehenden Natronhydrat zuzuschreiben. Es wurde daher die Einwirkung von Natrium nicht weiter verfolgt, sondern die Einwirkung von Kalihydrat auf beide Ketone untersucht.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf beide Ketone.

1. Auf das Keton $C_{10}H_9Br_3O_2$.

10 gr dieses Ketons wurden, nachdem vorher in einer kleinen Probe constatirt war, dass eine Einwirkung stattfand, längere Zeit mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol gekocht.

Während des Kochens trat Braunfärbung der Lösung ein und auch nach einiger Zeit Abscheidung eines pulvrigen Niederschlags, der beim Erkalten der Lösung sich noch vermehrte. Derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, wodurch er eine vollständig weisse Farbe annahm, und einer qualitativen Prüfung unterzogen, welche ergab, dass dieser Niederschlag nur aus Bromkalium, Kalihydrat und etwas kohlensaurem Kali bestand. Das Auftreten von Bromkalium bewies aber deutlich, dass eine Einwirkung auf das Keton stattgefunden haben musste und dass das Reactionsproduct in dem alkoholischen Filtrat zu suchen sei. Dasselbe wurde durch Destillation vom Alkohol befreit. Der Rückstand bildete eine harzige, braune Masse, die in Wasser theilweise löslich war. Sie wurde deswegen mehrere Male mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei ein brauner, harziger Rückstand blieb, aus dem durch Umkrystallisiren mit Alkohol noch eine ziemliche Menge unzersetzten Ketons erhalten werden konnte. Aus dem wässrigen Auszug, der braun gefärbt war und stark alkalische Reaction zeigte, schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure ein etwas gelblich gefärbter, flockiger Niederschlag ab, der löslich war in Alkalien, Ammoniak, in kohlensauren Alkalien unter Kohlensäureentwicklung, in Alkohol, Aether, fast unlöslich in Wasser. Aus einer concentrirten Lösung in Alkohol schied er sich beim Erkalten in kleinen, prismatischen Kryställchen vom Schmelzpunkt 214° wieder ab. Die Annahme, dass der Niederschlag aus Bromanissäure bestände, fand durch die Analyse ihre Bestätigung.

0,1670 gr Subst. gaben 0,1350 gr AgBr
= 34,40% Br statt 34,63% Br.

Das Kalihydrat wirkt demnach auf das Keton in derselben Weise ein wie Kaliumpermanganat. Es tritt eine Spaltung des Ketons in Bromanissäure und Essigsäure

ein, welche aber bei dieser Reaction nicht nachgewiesen werden konnte, da durch Oxydation des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols immer etwas Essigsäure gebildet wird.

2. Einwirkung auf das Keton $C_{10}H_{10}Br_2O_2$.

In gleicher Weise wirkt das alkoholische Kalihydrat auf das zweifach gebromte Keton ein, nur geht die Einwirkung etwas langsamer.

10 gr des Ketons wurden mit alkoholischem Kali längere Zeit gekocht, wobei dieselben Erscheinungen eintraten wie beim dreifach gebromten Keton, Abscheidung eines aus Bromkalium, Kalihydrat und kohlensaurem Kali bestehenden Niederschlags und Braunfärbung der Lösung. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat vom Alkohol befreit und der braune, harzige Rückstand mit Wasser ausgelaugt. Beim Versetzen des wässrigen Auszuges mit Schwefelsäure trat Abscheidung eines Niederschlags ein, der einmal aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 214° zeigte. Eine Brombestimmung ergab aus

0,1430 gr Subst. 0,1158 gr AgBr
= 34,52% Br statt 34,63% Br

berechnet auf Bromanissäure.

Es tritt somit auch bei der Behandlung des Ketons $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ mit alkoholischem Kalihydrat dieselbe Zersetzung ein, wie mit Kaliumpermanganat, Spaltung in Bromanissäure und Essigsäure. Auch hierbei blieb ein grosser Theil des Ketons unverändert.

Einwirkung von wässrigem Kalihydrat auf beide Ketone.

Es war hiernach interessant zu untersuchen, ob auch wässriges Kalihydrat auf diese Ketone einwirke. Eine Probe des zweifach gebromten Ketons $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ wurde

längere Zeit mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Kalihydrat in Wasser gekocht, das Keton schmolz hierbei, eine Einwirkung konnte aber auch nach längerem Kochen nicht bemerkt werden, während eine Probe des dreifach gebromten Ketons, mit wässrigem Kalihydrat gekocht, schon nach kurzer Zeit unter Verharzung eines grossen Theiles des Ketons eine Veränderung erlitt.

5 gr des Ketons $C_{10}H_9Br_3O_2$ wurden mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser 4 Stunden lang gekocht. Das Keton schmolz hierbei und setzte sich am Boden ab; es musste daher durch öfteres Umschütteln des Kolbens die Masse durcheinandergebracht werden. Ein grosser Theil des Ketons blieb hierbei unverändert. Die alkalische Lösung gab beim Versetzen mit Schwefelsäure einen flockigen, weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen den Schmelzpunkt der Bromanissäure, 214°, zeigte. Eine Brombestimmung ergab aus

0,1055 gr Subst. 0,0855 gr AgBr
= 34,49 % Br statt 34,63 % Br

berechnet auf Bromanissäure.

Die Bildung von Bromanissäure war somit nachgewiesen.

Aus dem Filtrat von der Bromanissäure schieden sich beim Erkalten der Lösung kleine, nadelförmige Krystalle ab, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 130° zeigten. Durch Ausschütteln mit Aether konnte noch mehr von diesem Körper erhalten werden. Derselbe war leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirte daraus in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. Da die Menge jedoch zu einer Analyse zu gering war, wurde eine zweite grössere Menge des Ketons nochmals mit wässrigem Kali gekocht. Jedoch wurde hierbei merkwürdiger Weise nach dem Abfiltriren der Bromanissäure auch durch Aus-

schütteln mit Aether nichts mehr von diesem Körper erhalten. Derselbe stellte vermuthlich eine Säure dar, doch konnte eine Analyse wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Diese Untersuchung hat gezeigt, dass auch wässriges Kalihydrat dieselbe Wirkung hat, wie alkoholisches Kali, es bewirkt Spaltung in Bromanissäure und Essigsäure.

Einwirkung von Kaliumacetat.

Als Vorversuch wurden 2 gr des Ketons mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach einiger Zeit trat Braunfärbung der Lösung ein, so dass angenommen werden konnte, dass eine Einwirkung stattfinde. Beim Erkalten der Lösung schied sich jedoch das Keton grösstentheils unverändert wieder ab, doch konnte die Bildung von Bromkalium deutlich nachgewiesen werden.

Es wurden daher 5 gr Keton mit einer concentrirten Lösung von Kaliumacetat in einer zugeschmolzenen Röhre 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich an den Wandungen der Röhre kleine Kryställchen ab, die sich bei einer qualitativen Untersuchung als Bromkalium erwiesen. Die braun gefärbte alkoholische Lösung wurde eingedampft, wobei ein braunes, bald erstarrendes Harz zurückblieb und zur vollständigen Entfernung des Bromkaliums und überschüssigen essigsauren Kalis mit Wasser ausgelaugt und in Alkohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich zunächst ein harziger Körper ab, später lange Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des ursprünglichen Ketons zeigten.

Aus dem wässrigen Auszug schied sich beim Versetzen mit Schwefelsäure ein weisser Niederschlag ab,

der abgesaugt und getrocknet den Schmelzpunkt 214° zeigte und somit als Bromanissäure anzusehen war. Ein anderer Körper konnte bei dieser Reaction nicht beobachtet werden.

Das Kaliumacetat wirkt demnach auf dieses Keton wie das Kalihydrat und das übermangansaure Kali ein, es bewirkt eine Spaltung in Bromanissäure und Essigsäure, die aber in diesem Falle wegen der Anwendung von Kaliumacetat nicht nachgewiesen werden konnte.

Weitere Bromirung des Ketons

$$C_6H_3Br\begin{cases}OCH_3\\CBr_2COCH_3\end{cases}.$$

Es lag die Vermuthung sehr nahe, dass durch weitere Bromirung des Ketons $C_{10}H_3Br_3O_2$ sich ein Keton bilden würde, das 4 Bromatome enthielte und demnach mit dem durch Oxydation des Anetholpentabromids erhaltenen Keton isomer sei. Als Vorversuch wurden 5 gr des Ketons mit der berechneten Menge Brom 4 Stunden lang bis 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre fand eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung statt. Der Röhreninhalt, welcher eine syrupdicke, durch freies Brom noch braungefärbte Masse darstellte, wurde zum Theil aus Alkohol, zum Theil aus Petroläther umkrystallisirt. Eine Brombestimmung des aus Petroläther auskrystallisirten Productes ergab aus 0,1297 gr 0,1925 gr AgBr = 63,05% Br. Diese Zahl zeigt an, dass das Brom zwar eingewirkt hat, dass das dabei entstandene Product aber wahrscheinlich aus einem Gemenge des ursprünglichen Ketons und eines höheren Bromproductes desselben besteht.

Es war demnach anzunehmen, dass bei höherer Temperatur der Eintritt des Broms vollständig erfolgen würde. 10 gr des Keton wurden nun mit der berechneten

Menge Brom zunächst bis 150° erhitzt, der gebildete Bromwasserstoff herausgelassen und wiederum 4 Stunden bis 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, wobei wiederum lebhafte Bromwasserstoffentwicklung eintrat und der Röhreninhalt, welcher eine gelblich gefärbte, dickflüssige Masse darstellte, in einer Schale zur Entfernung des Bromwasserstoffs erwärmt. Beim Erkalten erstarrte das Product vollständig zu einer krystallinischen Masse, die aus Alkohol nicht umzukrystallisiren war, sich jedoch aus einer heissen Lösung in Petroläther in schönen, sternförmig gruppirten Nadeln abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther zeigte die Substanz den constanten Schmelzpunkt von 78°.

Eine in diesem Producte vorgenommene Brombestimmung ergab aus

0,1658 gr Subst. = 0,2650 gr AgBr = 68,02 % Br
0,1399 gr „ = 0,2250 gr AgBr = 68,40 % Br.

Diese Zahlen stimmen nun gar nicht zu der Annahme, dass ein Keton von der Formel $C_{10}H_8Br_4O_2$ entstanden sei, welches einen Bromgehalt von 66,66 % erfordern würde. Es führten daher die gefundenen Zahlen zu der Annahme, dass dieses Keton sich anfangs zwar gebildet habe, dass aber bei der hohen Temperatur von 200° der entstandene Bromwasserstoff zersetzend auf das Keton eingewirkt habe und zwar derartig, dass die OCH_3-Gruppe abgespalten und durch die OH-Gruppe ersetzt wurde. Es müsste demnach ein Körper von der Formel

$C_6H_2Br_2<\begin{matrix}OH\\CBr_2COCH_3\end{matrix}$ entstanden sein, welcher einen Bromgehalt von 68,67 % Br erfordern würde, was zu den oben gefundenen Zahlen stimmt.

Eine Elementaranalyse bestätigte diese Ansicht. Dieselbe ergab aus 0,7061 gr Subst.

0,0955 gr H_2O = 0,0105 gr H = 1,48% H
und 0,5990 gr CO_2 = 0,1634 gr C = 23,14% C.
Die Formel $C_9H_6Br_4O_2$ verlangt 1,30% H und 23,18% C.

Als Phenol muss dieser Körper die Eigenschaft haben, sich in Alkalien unter Bildung von Phenolaten zu lösen, und wirklich löste sich dieser Körper sehr leicht in Natronlauge und Ammoniak auf, in kohlensauren Alkalien löste er sich langsamer, zugleich färbten sich diese Lösungen stark dunkelbraun.

Dieses Phenol stellt einen in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 78° krystallisirenden Körper dar, der am leichtesten aus Petroläther umzukrystallisiren ist. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser und Säuren, dagegen leicht löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien.

Es wurde nun versucht, Salze dieses Phenols darzustellen und zu diesem Zwecke ein Theil des Phenols in Natronlauge gelöst und etwas eingedampft. Beim Erkalten der dunkelbraun gefärbten Lösung schied sich ein weisser Körper ab, der abgesaugt wurde, sich aber als Bromkalium erwies. Die Kalilauge wirkt demnach zersetzend auf das Phenol ein und bildet unter Abspaltung von Brom einen neuen Körper. Um diesen zu isoliren, wurde die dunkelbraun gefärbte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich ein gelber, amorpher Niederschlag bildete, der zur weiteren Reinigung zunächst nochmals in Kalilauge gelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt wurde. Nach dem Trocknen stellte derselbe ein gelbes, amorphes Pulver dar, welches sehr leicht löslich war in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, dagegen unlöslich in Petroläther. Zur weiteren Reinigung wurde daher dieser Körper in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Eine Brombestimmung lieferte aus:

0,1526 gr Subst. 0,1700 gr AgBr = 47,41 % Br
0,1430 gr „ 0,1600 gr AgBr 47,61 % Br.

Eine Elementaranalyse ergab aus 0,3860 gr Subst.

0,0767 gr H_2O = 0,0085 gr H = 2,20 % H
0,4612 gr CO_2 = 0,1258 gr C = 32,58 % C.

Diese Zahlen stimmen am besten zu einer Formel $C_{18}H_{14}Br_4O_7$, welche verlangt

48,30 % Br statt gefunden 47,61 % Br
2,11 % H „ „ 2,20 % H
32,63 % C „ „ 32,58 % C.

Es würde der Vorgang bei der Bildung dieses Körpers so sein, dass sich beim Auflösen des Phenols in Kalilauge zunächst das Phenolat bildet, dass das Kalihydrat weiter 2 Bromatome eliminirt und dafür 2 OH-Gruppen eintreten. 2 Moleküle des so entstandenen Körpers condensiren sich dann unter Austritt von einem Molekül Wasser zu einem Körper von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OH \\ COHCOCH_3 \end{matrix} \\ \qquad\quad > O \\ C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} COHCOCH_3 \\ OH \end{matrix} \end{matrix} = C_{18}H_{14}Br_4O_7$$

Um in dem bei der Bromirung des Ketons $C_{10}H_9Br_3O_2$ entstandenen Phenol $C_9H_6Br_4O_3$ die OH-Gruppe nachzuweisen, wurde die Reaction mit Acetylchlorid angewendet, welches bekanntlich mit Phenolen unter Abspaltung von Salzsäure Acetylverbindungen bildet.

Nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, dass das Acetylchlorid beim Erhitzen auf dem Wasserbade ohne Einwirkung auf das Keton bleibt, wurde eine kleine Menge des Phenols mit Acetylchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre bis 120° ungefähr 4 Stunden lang erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre fand eine lebhafte Salzsäureentwicklung statt. Der Röhreninhalt stellte eine

helle Flüssigkeit dar; nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorids blieb eine helle, zähe Masse zurück, die weder in einem Kältegemisch, noch auch nach wochenlangem Stehen erstarrte. Dieselbe war sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und konnte aus keinem derselben krystallisirt erhalten werden.

Eine Brombestimmung ergab aus 0,3972 gr Subst. 0,5743 gr AgBr = 61,54 % Br.

Das Acetylproduct des Phenols, welchem die Formel $C_6H_2Br_2<\begin{matrix}OCOCH_3\\CBr_2COCH_3\end{matrix}$ zukommen würde, verlangt 62,98 % Br. Es konnte demnach wohl angenommen werden, dass dieses Acetylproduct sich gebildet habe, wenn man bedenkt, dass dasselbe nicht umkrystallisirt werden konnte. Es bestätigte demnach die Bildung des Acetylproductes die Anwesenheit einer OH-Gruppe in dem Phenol.

War eine Acetylgruppe wirklich in das Phenol eingetreten, so musste durch Einwirkung von Kalihydrat auf das Acetylproduct das ursprüngliche Phenol wieder entstehen; gleichzeitig war aber auch zu erwarten, dass das überschüssige Kalihydrat auf das Phenol wieder einwirken und den schon oben beschriebenen gelben Körper bilden würde. Diese Reaction trat auch wirklich ein. Das Acetylproduct löste sich leicht in einer wässrigen Lösung von Kalihydrat auf, wobei sich die Lösung stark dunkelbraun färbte. Beim Versetzen mit Schwefelsäure schied sich daraus ein gelber, amorpher Körper ab, der mit dem durch Einwirkung von Kalihydrat auf das ursprüngliche Phenol entstandenem vollständig identisch war. Im Filtrat von diesem Niederschlag wurde die bei der Verseifung des Acetylproductes entstandene Essigsäure durch Destillation und Ueberführung in das Silbersalz nachgewiesen. Die Analyse des Silbersalzes ergab aus

0,1136 gr Silbersalz 0,0734 gr Ag
= 64,61 % Ag statt 64,67 % Ag

berechnet auf Silberacetat.

Um Klarheit über die Constitution des beim Behandeln des Phenols $C_9H_6Br_4O_2$ mit Kalihydrat entstandenen gelben Körpers zu erhalten und besonders die Anzahl der darin vorhandenen Hydroxylgruppen festzustellen, wurde versucht, Metallsalze desselben darzustellen.

Es wurde zu diesem Zwecke eine ganz neutrale Lösung dieses Körpers in Natronlauge dargestellt und diese mit Lösungen von Metallsalzen versetzt. Es bildete sich hierbei mit Chlorbaryum ein dunkelbrauner Niederschlag, ebenso mit essigsaurem Blei, Kupfersulfat, salpetersaurem Silber und salpetersaurem Zink. Doch scheinen diese Metallverbindungen keine constante Zusammensetzung zu haben, da eine Analyse des Bleisalzes einmal 33 %, das andere Mal 45 % Blei ergab. Es wurde deshalb die Untersuchung der Metallverbindungen nicht weiter fortgesetzt, sondern versucht mit Acetylchlorid ein Acetylproduct darzustellen, um daraus die Constitution dieses Körpers zu ergründen.

Es wurden ungefähr 2 gr des vorliegenden Körpers mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad 4 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre trat lebhafte Salzsäureentwicklung ein. Der Röhreninhalt, der eine dünnflüssige, ganz dunkel gefärbte Flüssigkeit darstellte, wurde vom überschüssigem Acetylchlorid befreit, worauf ein Rückstand blieb, der eine schwarze, bald erstarrende Masse darstellte, die in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Alkalien sehr leicht löslich war und nicht umkrystallisirt werden konnte. Er wurde deshalb getrocknet und eine Brombestimmung darin vorgenommen, welche ergab aus

0,2804 gr Subst. 0,2736 gr AgBr = 41,53 % Br.

Nimmt man an, dass in dem Körper, für welchen oben die Formel

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}OH\\COHCOCH_3\end{cases}>O$$
$$C_6H_2Br_2\begin{cases}COHCOCH_3\\OH\end{cases}$$

aufgestellt wurde, in alle OH-Gruppen die Acetylgruppe eintritt, so würde ein Körper von der Formel $C_{26}H_{22}O_{11}Br_4$ entstehen, welcher einen Bromgehalt von 38,55 % Br erfordern würde gegenüber 41,53 % Br.

Dass ein Acetylproduct sich aber gebildet hatte, wurde dadurch nachgewiesen, dass beim Behandeln mit Kalilauge Essigsäure abgespalten wird und das ursprüngliche Product wieder entsteht. Behandelt man das Acetylproduct mit Kalilauge, so löst es sich beim Erwärmen vollständig darin auf. Versetzt man diese Lösung mit Schwefelsäure, so scheidet sich das ursprüngliche Product zunächst als dunkler Niederschlag wieder ab. Durch mehrfaches Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther erhält man den gelben Körper wieder rein. Im Filtrat von diesem Niederschlag wurde die Essigsäure durch Destillation isolirt und in das Silbersalz übergeführt. 0,1200 gr des Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0,0770 gr Ag = 64,20 % statt 64,67 % Ag berechnet auf Silberacetat. Weitere Versuche zur Ermittelung der Constitution dieses Körpers wurden noch gemacht durch Oxydation desselben mit Chromsäure und Kaliumpermanganat.

Behandelt man diesen Körper mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat, so tritt schon in der Kälte Oxydation ein unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat und starkem Aufschäumen, hervorgerufen durch Entwicklung von Kohlensäure. Setzt man so lange

Kaliumpermanganat zu, bis auch beim Erwärmen keine Entfärbung mehr stattfindet, so scheidet sich beim Versetzen der filtrirten Lösung mit Schwefelsäure nichts ab, es wird hierbei aber soviel Kohlensäure entwickelt, dass man annehmen kann, dass die ganze Verbindung zu Kohlensäure oxydirt wird. Auch durch Ausschütteln mit Aether konnte kein Oxydationsproduct erhalten werden.

Ein ebenso unbefriedigendes Resultat lieferte die Oxydation mit Chromsäure. Oxydirt man den Körper in eisessigsaurer Lösung mit Chromsäure und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich eine so geringe Menge eines weissen Niederschlags ab, dass derselbe nicht untersucht werden konnte.

Auch schweflige Säure blieb ohne Einwirkung auf diesen Körper. Leitet man in eine alkalische Lösung desselben schweflige Säure ein, so scheidet sich derselbe unverändert wieder ab.

Ebenso ergab der Versuch durch Kochen des Natriumsalzes mit Jodmethyl statt der Hydroxylgruppen OCH_3-Gruppen einzuführen ein negatives Resultat. Kocht man eine neutrale Lösung des Körpers in Natronlauge mit Jodmethyl am Rückflusskühler, so scheidet sich derselbe nach dem Abdestilliren des Jodmethyls beim Ansäuern der Lösung unverändert wieder ab.

Weitere Bromirung des Ketons aus Dibromanetholdibromid

$$C_6H_2Br_2\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}.$$

Das schon von Günthert dargestellte Keton aus Dibromanetholdibromid, dem die Formel $C_6H_2Br_2\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ zukommt, liefert voraussichtlich

durch Einführung eines vierten Bromatoms ein neues Keton, welches mit dem durch Oxydation des Tribromanetholdibromids erhaltenen Keton isomer ist.

Ein Vorversuch mit einer kleinen Menge des Ketons aus Dibromanetholdibromid hatte ergeben, dass Brom schon bei 100° auf das Keton unter Entwicklung von Bromwasserstoff einwirkt. Es wurde deshalb 5 gr des Ketons mit der berechneten Menge Brom 4 Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt. Nachdem der Bromwasserstoff und das überschüssige Brom vollständig entfernt war, stellte das Einwirkungsproduct eine gelbbraune, amorphe Masse dar, die, wie das Ausgangsproduct, in Aether leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich war. Die ganze Masse wurde deshalb in Aether gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt, wodurch sich das Keton als amorpher, gelber Körper abschied. Der Schmelzpunkt dieses Ketons lag bei 195°.

Eine Brombestimmung ergab aus

0,1953 gr Subst. 0,3004 gr AgBr

= 65,42% Br statt 66,66%

berechnet auf $C_{10}H_8Br_4O_2$.

Die Differenz im Bromgehalt rührt daher, dass die Substanz nur sehr schwer durch Salpetersäure zersetzt wird.

Der sehr leicht erfolgende Eintritt des Broms spricht dafür, dass, ähnlich wie bei der Bromirung des Ketons aus Monobromanetholdibromid das neu eintretende Brom in die Seitenkette zu dem schon darin vorhandenen tritt, auch hier das Bromatom in die Seitenkette geht und dass demnach die Formel des neuen Ketons ist:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}OCH_3\\CBr_2COCH_3.\end{cases}$$

Dasselbe ist isomer mit dem durch Oxydation des Tribromanetholdibromids entstandenem Keton

$$C_6HBr_3{}^{OCH_3}_{CHBrCOCH_3},$$

von dem es sich äusserlich nur durch den höheren Schmelzpunkt von 195° unterscheidet.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Keton $C_6H_2Br_2{}^{OCH_3}_{CBr_2COCH_3}$.

Kocht man das Keton mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol längere Zeit, so tritt schon nach kurzer Zeit Dunkelfärbung der Lösung ein. Das Keton wurde hierbei in einen Körper verwandelt, der nach dem Abfiltriren und Trocknen unlöslich war in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther, Alkalien, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Auf dem Platinblech verbrannte er vollständig, wenn auch sehr schwer; bei 270° war er noch nicht geschmolzen. Wahrscheinlich stellte er ein durch Austritt von Brom entstandenes weitgehendes Condensationsproduct dar.

Das alkoholische Filtrat von diesem Körper wurde eingedampft und der braune Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei etwas braunes Harz ungelöst zurückblieb. Versetzte man diese Lösung mit Schwefelsäure, so schied sich ein gelblicher Niederschlag ab, der nach nochmaligem Auflösen in kohlensaurem Natron und Ausfällen mit Schwefelsäure den Schmelzpunkt 205° zeigte. Wegen seiner geringen Menge konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden, doch ist es wahrscheinlich, dass derselbe aus Dibromanissäure bestand, deren Schmelzpunkt auf 207° angegeben wird.

Um wenigstens darüber Aufschluss zu erhalten, wie viel Brom aus dem Keton bei der Behandlung mit Kalihydrat austritt, wurde eine abgewogene Menge des Keton

von 0,4800 gr mit reinem, chlorfreiem Natronhydrat in alkoholischer Lösung längere Zeit gekocht, abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und im Filtrat das darin enthaltene Brom mit Silbernitrat ausgefällt. Es hatten sich hierbei abgeschieden 0,4224 gr AgBr, welche 0,1796 gr Brom entsprechen. Hieraus berechnen sich auf 1 Molekül des Ketons ungefähr 2 Atome Brom. Es treten demnach bei der Behandlung des Ketons mit Kalihydrat 2 Atome Brom aus und zwar wahrscheinlich die der Seitenkette. Diese Reaction spricht, neben der Bildung von Dibromanissäure, für die Formel

$$C_6H_2Br_2{<}\begin{matrix}OCH_3\\CBr_2COCH_3\end{matrix}.$$

Einwirkung von Anilin.

Erhitzt man das Keton mit Anilin längere Zeit bis zum Sieden der Lösung, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von bromwasserstoffsaurem Anilin ab. Filtrirt man dieses ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, so scheidet sich das Anilinproduct als gelber, amorpher Niederschlag ab, der nach dem Trocknen ein gelbes, amorphes Pulver darstellt, das leicht löslich war in Alkohol, Aether, Benzol und Anilin, schwer löslich in Petroläther. Dasselbe wurde zur weiteren Reinigung in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt.

Eine Brombestimmung in diesem Product ergab aus 0,2000 gr Subst. 0,1920 gr AgBr = 40,85 % Br.

Nach der Formel

$$C_6H_2Br_2{<}\begin{matrix}OCH_3\\C{-}COCH_3\end{matrix}$$
$$C_6H_5N{<}{>}NC_6H_5$$

$$C_6H_2Br_2<\begin{matrix}C—COCH_3\\OCH_3\end{matrix}$$

berechnet sich 38,93% Br.

Der etwas zu hohe Bromgehalt dürfte wohl geringen Beimengungen eines mehr Brom enthaltenden Anilinproductes zuzuschreiben sein und ist demnach die oben aufgestellte Formel für dieses Product die richtige.

Leider konnten wegen Mangel an Material keine weiteren Versuche mit diesem Keton angestellt werden.

Rückblick.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass es sehr leicht gelingt, Bromderivate des Anethols darzustellen. Durch Addition von 2 Bromatomen entsteht das Anetholdibromid, das durch weitere Einwirkung von Brom in das Monobromanetholdibromid übergeführt wird. Weitere Bromatome lassen sich erst bei höherer Temperatur und unter Druck einführen. So entsteht durch Behandeln des Monobromanetholdibromids mit Brom bei 100° das Dibromanetholdibromid, während bei 180° das Tribromanetholdibromid gebildet wird.

Niedrigere Bromproducte des Anetholdibromids darzustellen, gelingt nicht. Versuche, ein Bromwasserstoffadditionsproduct durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Anethol zu erhalten, scheiterten, da bei dieser Reaction vollständige Verharzung eintritt. Nur durch Reduction des Monobromanetholdibromids mit Zinkstaub gelingt es, ein Monobromid darzustellen, welches aber kein Bromproduct des Anethols ist, sondern ein Polymerisationsproduct desselben.

Besonders interessante Körper, die bei diesen Untersuchungen erhalten wurden, sind die, theils durch Oxy-

dation der Anetholbromide, theils durch weitere Bromirung erhaltenen Ketone.

Das zuerst dargestellte Keton war das schon von Gärttner und Hell durch Oxydation des Monobromanetholdibromids erhaltene Keton $C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$, dem nach den vorliegenden Untersuchungen diese Formel zukommt und nicht die von Gärttner und Hell aufgestellte Formel $C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3\\CH_2COCH_2Br\end{matrix}$.

Später stellte Günthert auch aus dem Anetholdibromid und dem Dibromanetholdibromid Ketone dar, denen die Formeln $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ und $C_6H_2Br_2\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ zukommen. Analog gelang es mir, durch Oxydation des Tribromanetholdibromids ein Keton von der Formel $C_6HBr_3<\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ zu erhalten.

Es gelingt dann weiter, durch Einführung eines Bromatoms in das Keton $C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ ein neues Keton darzustellen, dem die Formel $C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\CBr_2COCH_3\end{matrix}$ zukommt und welches mit dem durch Oxydation des Dibromanetholdibromids erhaltenen Keton isomer ist.

Der Eintritt dieses Bromatoms erfolgt sehr leicht, doch gelingt es nicht, die Bromirung weiter zu treiben, da bei der Temperatur, bei welcher der Eintritt eines weiteren Bromatoms erfolgt, eine Zersetzung des Ketons eintritt und sich ein Phenol von der Formel $C_6H_2Br_2<\begin{matrix}OH\\CBr_2COCH_3\end{matrix}$ bildet.

Aus diesem Phenol lassen sich sehr leicht 2 Bromatome eliminiren; schon beim Auflösen in wässriger Kalilauge spaltet sich Brom ab, und es bildet sich beim Ver-

setzen mit Säure ein Körper, dem die Formel $C_{18}H_{14}O_7Br_4$ zukommt.

Dagegen erhielt ich durch Bromirung des Ketons aus Dibromanetholdibromid $C_6H_2Br_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBrCOCH_3 \end{matrix}$ ein Keton, welches die Formel $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2COCH_3 \end{matrix}$ besitzt.

Von den vier zuletzt genannten Ketonen sind je zwei isomer und unterscheiden sich durch die Stellung der Bromatome. So ist das Keton $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2COCH_3 \end{matrix}$ isomer mit $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBrCOCH_3 \end{matrix}$ und $C_6H_2Br_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2COCH_3 \end{matrix}$ isomer mit $C_6HBr_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ CBrHCOCH_3 \end{matrix}$.

Bezüglich ihrer Eigenschaften zeigen diese Ketone manche Uebereinstimmung, doch auch grosse Verschiedenheiten, die sich in den von mir dargestellten Einwirkungsproducten von Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin zeigen. Ihre Constitution wurde durch Oxydation und Bestimmung der erhaltenen Oxydationsproducte festgestellt.

Zum Schluss sei noch einmal auf die durch Oxydation des Ketons aus Monobromanetholdibromid und des Ketons $C_6H_3Br \begin{matrix} OCH_3 \\ CBr_2COCH_3 \end{matrix}$ erhaltenen Resultate hingewiesen.

Gärttner erhielt bei der Oxydation des Ketons $C_6H_3Br < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBrCOCH_3 \end{matrix}$ Bromanissäure, eine Ketonsäure und nur wenig Essigsäure, woraus er den Schluss zieht, dass die Formel dieses Ketons $C_6H_3Br \begin{matrix} OCH_3 \\ CH_2COCH_2Br \end{matrix}$ sei. Dieses Resultat führte ihn zu der Ansicht, dass die Formel des Monobromanetholdibromids nicht $C_6H_3Br \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBrCHBrCH_3 \end{matrix}$

sei, sondern $C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\CH_2CHBrCH_2Br\end{matrix}$ und dass demzufolge die Formel des Anethols $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CH_2CH=CH_2\end{matrix}$ sei.

Die von mir wiederholte Oxydation dieses Ketons und des Ketons $C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\CBr_2COCH_3\end{matrix}$ ergab nun keine Spur einer Ketonsäure, sondern nur Bromanissäure und Essigsäure, so dass ich die Formel $C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\CHBrCOCH_3\end{matrix}$ für die richtige halte und demnach auch die früher für das Anethol aufgestellte Formel $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CH=CHCH_3\end{matrix}$.